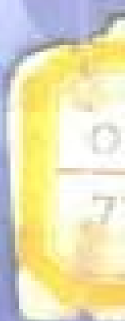
《物理化学简明教程》

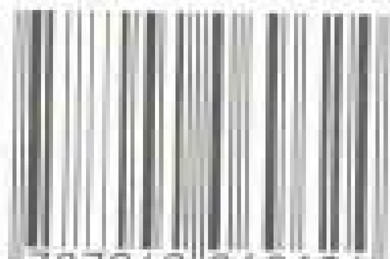
例题与习题

印永嘉　王雪琳　奚正楷　编

高等教育出版社





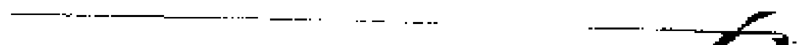

ISBN 7-04-006962-8

9 787040 069624 >

定价 13.90 元

《物理化学简明教程》例题与习题

印永嘉　王雪琳　奚正楷　编



高等教育出版社

·北京·

（京）112 号

图书在版编目（CIP）数据

《物理化学简明教程》例题与习题/印永嘉等编. -北京：高等教育出版社，1999

ISBN 7-04-006962-8

Ⅰ. 物… Ⅱ. 印… Ⅲ. 物理化学-高等学校-解题 Ⅳ. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 02823 号

书　　名	《物理化学简明教程》例题与习题
作　　者	印永嘉等编

出版发行	高等教育出版社		
社　　址	北京市东城区沙滩后街 55 号	邮政编码	100009
电　　话	010－64054588	传　　真	010－64014048
网　　址	http://www.hep.edu.cn		

经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	北京地质印刷厂		
开　　本	850×1168　1/32	版　　次	1999 年 6 月第 1 版
印　　张	13.625	印　　次	1999 年 6 月第 1 次印刷
字　　数	340 000	定　　价	13.90 元

凡购买高等教育出版社图书，如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有　侵权必究

内 容 提 要

全书共10章，即热力学第一定律、热力学第二定律、化学势、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基本原理、复合反应动力学。每一章分为四个部分：内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答。其中，例题分析是本书的重点，书中对一题多解的情况进行了分析和讨论。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学专业物理化学课程的教学参考书，也可供高等工科院校学生学习物理化学时参考。

序

由印永嘉教授等编写的《物理化学简明教程》（以下简称《简明教程》）自1965年问世以来，经过两次修订，至今已出至第三版。该书的深度和广度符合教学要求，适应多种不同化学专业使用，并始终保持了简明扼要的特色。因而该书自发行以来，深受广大师生的欢迎，是国内一本非常畅销的物理化学教材。

鉴于国内外一些著名的教材都配有习题集，又应国内广大读者的再三要求，作者编写了这本例题与习题集，与《简明教程》配套使用。本书对《简明教程》的每一章都给出内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答四个部分，内容丰富，编排得体。

物理化学作为化学专业的一门基础课，它具有不同于其他基础课的一些特殊性，如它反映化学变化过程中的诸多规律都带有普遍性，它常常包含着较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式以及运算等等。正是有了这些特点就更有利于培养学生的想象力、抽象思维能力、理论联系实际的能力以及有发挥他们创造才能的余地。对每一个问题，如何利用已掌握的知识，独立的、综合的、灵活的去解决它，实际上就是对诸种能力的一次考验，特别是理论联系实际能力的检验。书中给出了一些典型的（或有代表性的）例题，读者们应深入了解其解题思路和解题方法，藉以提高自已的能力。特别是对一题多解的例题，它可以启发我们如何灵活运用已有的知识，相互联系，开拓思路，相互补充，用不同的方法达到异途同归的目的。为了收到更好的效果，我建议读者们对书中的每一题最好先自己想一想如何去解决，或者演算一遍，然后再与正确答案相对照，而不要急于去看答案。

学好物理化学，一方面要掌握基本概念、基本理论和基本公式，以及了解前人解决问题的途径和方法；另一方面，更重要的

是要学以致用，利用已掌握的知识去解决一些实际问题，逐步提高自己的独立分析问题和解决问题的能力。因此，在学习物理化学的过程中，演算一定数量的题目，是重要的、必不可少的手段。我国老一代物理化学家，如黄子卿教授、李方训教授、张江树教授、吴征铠教授、唐敖庆教授等，无不在多种场合不止一次指出演算题目对学好物理化学的重要性。

印永嘉教授等在教学岗位上辛勤耕耘几十年，具有丰富的教学经验，在国内享有很高的知名度。他们对本书进行了精心设计、精心选材。我非常乐意向读者们推荐这本书，相信读者们一定能从本书中获得许多有益的教益，相信本书的出版一定会受到广大读者的欢迎。

南京大学　傅献彩

1998.8

前　言

物理化学是化学专业及与化学密切相关的专业的一门主干基础课。通过这门课程的学习，可以学会对化学中一些基本问题的思考方法，培养解决实际问题时必须具备的一些基本观点和思路。但是对初学物理化学的学生来说，往往感到它的基本概念比较抽象，公式特别多，而且每个公式又有各种限制条件；做习题时往往感到无从下手，因而认为物理化学难学。可是，我们亦经常听到学过物理化学的学生反映，学了物理化学后他们感到自己"长大"了，就是会思考一些问题了。我们在多年的教学实践中，深深感到要使学生缩短这个距离，让学生能独立地多做一些习题，提高他们的解题能力是很重要的步骤。亦就是说，要使物理化学的"理论"联系"实际"，即用物理化学的观点和方法来考虑和解决问题，提高他们的解题能力是第一步的工作。

本书是为配合印永嘉等编《物理化学简明教程》(第三版）而编写的一本解题指导，目的是为了帮助学生提高他们的解题能力，亦为了方便他们在独立解题以后的自我检验，特别是针对社会上广大的自学青年的需要。因此，本书的每一章都由四个部分构成：(1）内容提要，(2）例题分析，(3）习题解答，(4）思考题解答。其中第二部分是本书的重点，这些例题有些是直接选自《物理化学简明教程》中的习题和思考题，有些则选自其他书籍中的典型例题。通过对这些例题的解析，阐明解题的思路和方法。有时还对一题多解的情况进行一些分析和讨论。我们希望这种编写方式能对提高读者的解题能力有所裨益。

在编写本书过程中，我们对《物理化学简明教程》(第三版）中某些习题答案的错误作了更正，但我们对某些很好的例题却由于篇幅所限，不得不忍痛割爱，原书中已经作过分析的例题一般

都没有选入，读者可结合参阅。对一些思考题，如果思考的角度不同，如联系微观的知识和理论或者直接从生产实践角度来思考，则有可能使答案不一定是唯一的。我们所提供的答案只能说是参考性的，有些方面可能没有涉及。至于所用的单位，均采用我国的“法定计量单位”(GB)。我们恳切地盼望广大读者能提出宝贵的意见，供再版时修改。

山东大学张红光、魏忠诚、王沂轩、郭敬忠等老师为本书的编写提供了有益的帮助，借此谨表谢意。

编　者

1998.6

目　　录

第一章 热力学第一定律

1.1 内容提要

1.1.1 热力学第一定律

封闭系统的状态发生变化时，其内能增量等于系统从环境中吸取的热减去系统对环境所做的功。这就是热力学第一定律，其数学表达式为：

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W \quad \text{(微分式)} \\ \Delta U &= Q - W \quad \text{(积分式)} \end{aligned} \tag{1-1}$$

内能 U 是系统的状态函数。内能的改变量只取决于系统状态变化的始、终态，与变化途径无关。

1.1.2 功与热

功与热不是系统的状态函数，其数值大小与系统状态变化的途径有关。功分为体积功和非体积功(或称其他功)两大类，分别以 W_V 和 W' 表示。无论是体积膨胀还是压缩，计算体积功的基本公式都是：

$$\delta W_V = p(\text{外})dV \tag{1-2}$$

$$\begin{aligned} W_V &= \int p(\text{外})dV \\ &= p(\text{外})(V_2 - V_1) \quad \text{(恒外压力过程)} \\ &= \int p dV \quad \text{(无相变、无化学变化的可逆过程)} \\ &= -\Delta U \quad \text{(绝热过程,}W' = 0\text{)} \end{aligned}$$

其中，p(外) 是指体积变化过程中，系统必须对抗的外压力(下

同)。

计算系统因温度变化而与环境发生的热交换公式为：

$$\delta Q_V = C_V \mathrm{d}T, \quad \delta Q_p = C_p \mathrm{d}T \tag{1-3}$$

式中，C_V、C_p 是系统的定容热容和定压热容。

1.1.3 焓及等容、等压下的热

$$H \xlongequal{\text{def}} U + pV \tag{1-4}$$

由于 U、p、V 均是系统的状态函数，所以 H 也是系统的状态函数，其改变量仅决定于系统状态变化的始、终态。

任何物质在只做体积功及等容条件下($\mathrm{d}V=0$)：

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W \xlongequal{\delta W'=0} \delta Q - p(\text{外})\mathrm{d}V \xlongequal{\mathrm{d}V=0} \delta Q_V = C_V \mathrm{d}T$$

或 (1-5)

$$\Delta U = Q_V = \int C_V \mathrm{d}T$$

任何物质在只做体积功及等压条件下 ($\mathrm{d}p=0$, $p(\text{外})=p$)：

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) \xlongequal{\delta W'=0} \delta Q - p(\text{外})\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\xlongequal{\mathrm{d}p=0} \delta Q_p = C_p \mathrm{d}T \tag{1-6}$$

或

$$\Delta H = Q_p = \int C_p \mathrm{d}T$$

1.1.4 理想气体的内能与焓

理想气体的内能与焓只是温度的函数，而与体积或压力无关，所以对于理想气体的等温过程：

$$\mathrm{d}U = 0, \quad \mathrm{d}H = 0$$

或

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

对于变温过程：

$$\Delta U = \int n C_{V,\mathrm{m}} \mathrm{d}T$$

$$\Delta H = \int n C_{p,\mathrm{m}} \mathrm{d}T \tag{1-7}$$

无论系统的体积、压力或其他性质如何改变，上述结论都是正确的，但必须再次明确指出，这只是对理想气体而言的。

理想气体系统的定压热容与定容热容之间的关系为：

$$C_p - C_V = nR \tag{1-8}$$

通常温度下，理想气体的摩尔定容热容为：

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad （单原子分子）$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad （双原子分子或线性分子） \tag{1-9}$$

$$C_{V,m} = 3R \quad （非线性多原子分子）$$

1.1.5 理想气体的绝热过程

理想气体绝热可逆过程中，系统 p、T、V 之间有下列关系：

$$p_1V_1{}^{\gamma} = p_2V_2{}^{\gamma} \qquad 或\ pV^{\gamma} = 常数$$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \qquad 或\ TV^{\gamma-1} = 常数 \tag{1-10}$$

$$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma} \qquad 或\ T^{\gamma}p^{1-\gamma} = 常数$$

其中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$（热容商），(1-10) 式称为理想气体绝热可逆过程的“过程方程”，对于不可逆过程是不适用的。

无论过程可逆与否，理想气体绝热过程中，系统对环境所做的功可用下式求算：

$$W = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) = C_V(T_1 - T_2) \tag{1-11}$$

1.1.6 节流膨胀

节流膨胀又称焦耳-汤姆孙效应，该过程的热力学特征是恒焓，即无论作节流膨胀的理想气体，还是实际气体，ΔH 均为零。

在节流膨胀中，系统的温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆孙系数，即 $\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$。$\mu_{J\text{-}T}$值的正负与大小，不仅与气体的本性有关，还与气体所处的温度与压力有关。在通常情况下，H_2 和 He

在节流膨胀中为负效应，即 $\mu_{J-T}<0$，其他绝大多数气体都是正效应，即 $\mu_{J-T}>0$，温度随压力的下降而下降，所以工业上常用节流膨胀使气体致冷。

理想气体在节流膨胀中，$\mu_{J-T}=0$，$\Delta T=0$，所以 $\Delta U=0$。

1.1.7 热化学

化学反应在等压或等容条件下进行时的反应热分别称作定压反应热 Q_p 和定容反应热 Q_V。在系统只作体积功时，有 $Q_p=\Delta H$，$Q_V=\Delta U$。两者的关系为：

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_V + \Delta nRT \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT \end{aligned} \tag{1-12}$$

其中，$\Delta n=\Sigma n$(产物，g)$-\Sigma n$(反应物，g)。

由元素的稳定单质在一定温度及 $p^{\ominus}$下反应生成 1mol 化合物时的定压反应热，叫做该化合物在该温度下的标准摩尔生成热，以 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 表示。同一温度下，反应热为：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Sigma\nu_i\Delta_f H_{m,i}(\text{产物}) - \Sigma\nu_j\Delta_f H_{m,j}(\text{反应物}) \tag{1-13}$$

一定温度及 $p^{\ominus}$下，1mol 化合物完全燃烧时的定压反应热称为该化合物的标准摩尔燃烧热，以 $\Delta_c H_m^{\ominus}$ 表示。相同温度下，反应热为：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Sigma\nu_j\Delta_c H_{m,j}^{\ominus}(\text{反应物}) - \Sigma\nu_i\Delta_c H_{m,i}^{\ominus}(\text{产物}) \tag{1-14}$$

反应热与温度的关系称为基尔霍夫方程：

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

或

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p dT \tag{1-15}$$

其中

$$\Delta C_p = \Sigma\nu_i C_{p,m,i}(\text{产物}) - \Sigma\nu_j C_{p,m,j}(\text{反应物}) \tag{1-16}$$

1.2 例题分析

例题 1-1 在符号“>、=、<”中，选择一个正确的填入下列空格：

(1) 理想气体等温可逆膨胀（体积增大），W __0，Q __0，ΔU __0，ΔH __0；

(2) 理想气体绝热节流膨胀，W __0，Q __0，ΔU __0，ΔH __0；

(3) 理想气体等压膨胀（$\Delta V>0$），W __0，Q __0，ΔU __0，ΔH __0；

(4) 理想气体自由膨胀，W __0，Q __0，ΔU __0，ΔH __0；

(5) 实际气体绝热自由膨胀，W __0，Q __0，ΔU __0，ΔT __0；

(6) 实际气体等温自由膨胀，W __0，Q __0，ΔU __0；

(7) 常温下，氢气经节流膨胀，ΔT __0，W __0，Q __0，ΔU __0，ΔH __0；

(8) 在 273K 及 $p^{\ominus}$下，冰融化成水，以冰和水为系统，Q __0，W __0，ΔU __0，ΔH __0；

(9) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原状，以水蒸气为系统，Q __0，W __0，ΔU __0，ΔH __0；

(10) 在充满氧的绝热定容反应器中，石墨剧烈燃烧，以反应器以及其中所有物质为系统，Q __0，W __0，ΔU __0，ΔH __0。

解 (1) 理想气体的 U 和 H 都是温度的函数，等温时，$\Delta T=0$，故 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。因为 $\Delta V>0$，所以 $W>0$。

根据热力学第一定律 $\Delta U=Q-W$，因 $\Delta U=0$，所以 $Q=W>0$。

(2) 节流膨胀的特点是绝热、恒焓，所以 $Q=0$，$\Delta H=0$。由于理想气体的 U 和 H 只是温度的函数，$\Delta H=0$，意味着系统的温

度不变，故 $\Delta U=0$。

由 $\Delta U=Q-W$，$\Delta U=0$，$Q=0$，故 $W=0$。

理想气体在节流膨胀过程中，尽管压力减少，体积增大，但系统对环境作的功与环境对系统作的功相等，总效果为零。

(3) 等压膨胀，$W=p\Delta V$，因 $\Delta V>0$，故 $W>0$。

由理想气体状态方程 $pV=nRT$ 可知，等压时，V 增大，T 随之增大，而理想气体的 U 和 H 只是温度的函数，则 $\Delta U>0$，$\Delta H>0$。

由 $\Delta U=Q-W$，$\Delta U>0$，$W>0$，故 $Q>0$。

(4) 自由膨胀即向真空膨胀，$p(外)=0$，故 $W=0$。

根据焦耳-盖·吕萨克实验，理想气体的 U 和 H 都是温度的函数，与体积无关，故 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。

由 $Q=\Delta U+W$，$\Delta U=0$，$W=0$，故 $Q=0$。

(5) 绝热条件，$Q=0$。

对于自由膨胀，$p(外)=0$，$W=0$。

由 $\Delta U=Q-W$，$Q=0$，$W=0$，所以，$\Delta U=0$。

实际气体分子之间存在相互作用，当膨胀时，由于体积增大，分子之间距离增大，则分子的势能必然增加。又因 $\Delta U=0$，说明系统与环境之间没有能量交换，根据能量守恒原理，分子势能的增加只能由分子动能转化而来，所以分子动能必然减小，而温度是分子运动的宏观体现，分子动能减小会导致系统的温度下降，即 $\Delta T<0$。

(6) 自由膨胀，$p(外)=0$，故 $W=0$。

如 (5) 中所述，实际气体膨胀时，分子的势能增加，但等温表明分子动能维持不变，根据能量守恒原理，分子势能的增加只能由环境提供，这就导致内能增加，$\Delta U>0$ 和 $Q>0$。

在 (5)、(6) 两小题中都无法判断系统焓的变化趋势，因为 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$，$pV$ 的变化趋势有赖于实际气体的状态方程及具体的变化条件，防止用理想气体状态方程硬套。例如，有人

认为（5）中因温度下降，$\Delta(pV)$ 一定小于 0，所以 $\Delta H<0$，（6）中因恒温，$\Delta(pV)=0$，所以 $\Delta H=\Delta U>0$，这些都是误解。

（7）节流膨胀，$\Delta H=0$，$Q=0$。

常温下，H_2 和 He 在节流膨胀过程中为负效应，即 $\mu_{J\text{-}T}<0$。根据定义 $\mu_{J\text{-}T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$，在节流膨胀中，系统压力总是下降，因此温度必然上升，即 $\Delta T>0$。

作为实际气体，体积增大，分子的势能增加；温度升高，分子动能亦增加，系统的内能必然增加，所以 $\Delta U>0$。

由 $W=Q-\Delta U$，$Q=0$，$\Delta U>0$，则 $W<0$。

说明氢气在节流膨胀时，环境必须对系统做功。

若将系统换成另一种在节流膨胀中为正效应的气体，就不能判断其内能的变化趋势，为什么？请读者思考。

（8）由分子运动规律可知，在相同温度、压力下，同一种物质有：U（气态）$>U$（液态）$>U$（固态），因此，冰融化为水，内能必定增加，所以 $\Delta U>0$。

在 0℃时，冰的比容大于水，冰融化为水时，体积减小，故 $W<0$。

该相变过程为等温、等压且只作体积功，故 $\Delta H=Q_p$，而冰融化为水的过程一定吸热，所以 $\Delta H=Q_p>0$。

一般说来，在相变过程中，无论正、负如何，体积功的绝对值均比热效应的数值小得多，因此 ΔU 与 ΔH 的符号总是一致的。

（9）系统对外作功，所以 $W>0$。

根据状态函数的特点，系统经循环过程后恢复原状态，一切状态函数都必然恢复原值，故 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。

根据 $Q=\Delta U+W$，$\Delta U=0$，$W>0$，所以 $Q>0$。

功和热不是系统的状态函数，也不是状态函数的改变量，当系统恢复原状态时，一切状态函数的改变量均为零，但功和热不一定为零。

(10) 题给条件为绝热、等容，故 $Q=0$，$W=0$。

根据 $\Delta U=Q-W$，$\Delta U=0$。

实际上这是一个孤立系统。根据能量守恒原理，在孤立系统中无论发生如何剧烈的变化，系统的内能都保持不变。例如，石墨绝热燃烧，系统温度必然升高，但不能因温度升高就误认为内能一定增大，这与单组分理想气体系统是不相同的。

系统内发生的变化是 $C(s)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)$，由反应式可知，系统内的气体分子数保持不变，但随着反应的绝热进行，系统的温度升高，压力增大，而体积不变，因此，$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=\Delta U+V\Delta p$，$\Delta p>0$，$\Delta U=0$，故 $\Delta H>0$。

本题 $\Delta H>0$ 并不能说明系统吸热，因为系统的变化不是在等压条件下进行的，$\Delta H\neq Q$。

例题 1-2 请说明下列公式的适用条件：

(1) $\Delta U=-p(\text{外})(V_2-V_1)$

(2) $W=RT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

(3) $\mathrm{d}H=C_p\mathrm{d}T$

(4) $H=U+pV$

(5) $pV^{\gamma}=$常数

解 要了解公式的适用条件，最好能知道该公式的推导过程，从推导过程自然就可了解在什么条件下方可得出此公式，这就是该公式的适用条件。

(1) $\mathrm{d}U=\delta Q-(\delta W_V+\delta W')=\delta Q-p(\text{外})\mathrm{d}V-\delta W'$，这是热力学第一定律的数学表达式，适用于封闭系统在进行微小变化的任何过程。

当 $\delta W'=0$，即只做体积功时，$\mathrm{d}U=\delta Q-p(\text{外})\mathrm{d}V$；

当 $\delta Q=0$，即绝热过程时，$\mathrm{d}U=-p(\text{外})\mathrm{d}V$；

当 $p(\text{外})=$常数，即外压力恒定时，$\Delta U=-\int p(\text{外})\mathrm{d}V=-p(\text{外})(V_2-V_1)$。

综上所述，该公式的适用条件为：①封闭系统，②只做体积功，③绝热过程，④外压力恒定。同时满足这四个条件的一定数量的宏观过程方能适用，只要有一条不符合就不能使用。

(2) 任何物质的体积功均为(1-2)式，$W_V = \int p(外)\mathrm{d}V$ 。

当 $W'=0$ 时，即 $W=W_V$；

当过程可逆时，$p(外) = p \pm \mathrm{d}p \approx p$，则 $W_V = \int p\mathrm{d}V$ ；

当系统为 1mol 理想气体时，$W_V = R\int \frac{T}{V}\mathrm{d}V$ ；

当过程为等温时，$W_V = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = W$。

综上所述，$W=RT\ln\frac{V_2}{V_1}$的适用条件为：①只做体积功，②1mol 理想气体，③等温可逆过程。

按上面的分析，读者可自行分析其他公式的适用条件。

(3) $\mathrm{d}H=C_p\mathrm{d}T$ 的适用条件：①封闭系统的微小变化，②只做体积功，③无相变和化学变化，④等压过程。或者，①封闭系统，②只做体积功，③组成不变的理想气体的任何过程。

(4) $H=U+pV$，封闭系统。

(5) $pV^{\gamma}=$常数，①封闭系统，②组成一定的理想气体，③只做体积功，④绝热可逆过程。

例题 1-3 任意过程的 $\mathrm{d}U$ 可以写为：

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

因为$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$，所以上式可变为：

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

因为 $C_V\mathrm{d}T=\delta Q$，所以：

与

$$dU=\delta Q+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU=\delta Q-p(外)dV$$

相比较，可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-p(外)$$

这结论错在何处？（《物理化学简明教程》第一章思考题 7）

解 这结论显然是错误的，但究竟错在何处？关键就在于把适用条件完全不同的公式去进行比较。

任何单相纯物质或单相、组成不变的混合物系统，其内能可设为温度与体积的函数，$U=f(T,V)$ 的全微分公式：

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

当代入 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$ 时：

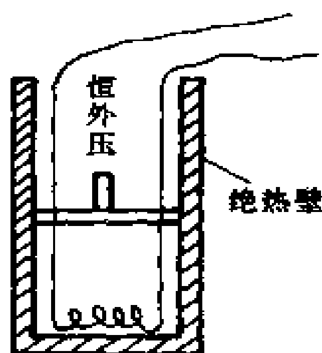
$$dU=C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

其适用条件不变。但当代入 $C_V dT=\delta Q$ 时，就出问题了，因为 $C_V dT=\delta Q$ 只适用于等容过程，即 $dV=0$，只能在等容条件下代入上式，即 $dU=\delta Q_V$，而：

$$dU=\delta Q+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

是不成立的，因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-p(外)$ 也是不成立的。

本题说明在热力学计算中，千万要注意公式的适用条件，不能乱套乱用，否则就要产生错误。



例题 1-4 一绝热气缸，带有一个无质量、无摩擦的绝热活塞，塞外为恒定外压力。气缸内装有气体，壁内绕有电热丝。当通电时，气体将慢慢膨胀。因为这是一个等压过

程，$Q_p=\Delta H$；又因是绝热系统，$Q_p=0$，所以 $\Delta H=0$，这结论对否？错在哪里？（《物理化学简明教程》第一章思考题 3）

解 错。错误的原因是这两种情况所指的系统不一致，公式的适用条件也不对。

（1）$Q_p=\Delta H$，是指气体为系统、电热丝为环境，但这不是绝热系统，所以 $Q_p\neq 0$。

（2）$Q_p=0$，是绝热系统，是以气体和电热丝为系统。但 $Q_p=\Delta H$ 的条件是封闭系统、等压、只作体积功。而此处电源对系统作了电功，所以 $Q_p\neq\Delta H$。

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV)\\ &= Q_p - W_V - W(\text{电功}) + p\Delta V(\text{等压})\\ &= 0 - p\Delta V - W(\text{电功}) + p\Delta V\\ &= - W(\text{电功}) \neq 0\end{aligned}$$

例题 1-5 始态温度为 273K、压力为 10^6Pa、体积为 10dm^3 的氦气经下列各种途径膨胀至终态压力为 10^5Pa，请分别求算各途径的 Q、W、ΔU、ΔH（假设氦气为理想气体）。

（1）自由膨胀；

（2）等温抗恒外压力 10^5Pa 膨胀；

（3）等温可逆膨胀；

（4）绝热可逆膨胀；

（5）绝热抗恒外压力 10^5Pa 膨胀。

解 （1）根据焦耳实验，理想气体自由膨胀：

$$W = 0,\ Q = 0,\ \Delta U = 0,\ \Delta H = 0$$

（2）因为理想气体的 U 和 H 都只是温度的函数，等温下：

$$\Delta U=0,\ \Delta H=0$$

$$\begin{aligned}Q = W &= p(\text{外})(V_2 - V_1) = p_2[(nRT/p_2) - (nRT/p_1)]\\ &= nRT[1 - (p_2/p_1)] = p_1V_1[1 - (p_2/p_1)]\\ &= V_1(p_1 - p_2) = 9.0 \times 10^3\text{J}\end{aligned}$$

（3）因是理想气体等温过程，所以 $\Delta U=\Delta H=0$。

$$Q = W = \int p\mathrm{d}V = nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = p_1V_1\ln\frac{p_1}{p_2} = 2.3\times10^4\mathrm{J}$$

(4) 因绝热，$Q=0$，所以 $\Delta U=-W$。

He 为单原子分子，$C_{V,m}=\frac{3}{2}R$，$C_{p,m}=\frac{5}{2}R$，$\gamma=\frac{5}{3}$。

理想气体绝热可逆过程，$p_1V_1^\gamma=p_2V_2^\gamma$。

$$V_2 = V_1(p_1/p_2)^{1/\gamma} = \left[10\times\left(\frac{10^6}{10^5}\right)^{3/5}\right]\mathrm{dm}^3 = 39.8\mathrm{dm}^3$$

$$W = \frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1 - p_2V_2)(\text{绝热功})$$

$$= 9.0\times10^3\mathrm{J}$$

$$\Delta U = -W = -9.0\times10^3\mathrm{J}$$

$$\Delta H = \gamma\Delta U = -1.5\times10^4\mathrm{J}$$

或者先求出系统内气体的物质的量 n 和 T_2：

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \left(\frac{10^6\times10\times10^{-3}}{8.314\times273}\right)\mathrm{mol} = 4.4\mathrm{mol}$$

由绝热可逆过程 $T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}=T_1^\gamma p_1^{1-\gamma}$，可得：

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left[273\times\left(\frac{10^6}{10^5}\right)^{-2/5}\right]\mathrm{K} = 109\mathrm{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[4.4\times\frac{3}{2}R(109-273)\right]\mathrm{J}$$

$$= -9.0\times10^3\mathrm{J}$$

$$W = -\Delta U = 9.0\times10^3\mathrm{J}\quad(Q=0)$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \gamma\Delta U = -1.5\times10^4\mathrm{J}$$

(5) 因绝热，$Q=0$，故 $W=-\Delta U$。

抗恒外压力膨胀：

$$W = p(\text{外})(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1)$$

$$= nRT_2 - nRT_1p_2/p_1$$

$$\Delta U = nC_{V,m}\ (T_2 - T_1)\ = n\times\frac{3}{2}R\ (T_2 - T_1)$$

所以

$$nRT_2 - nRT_1p_2/p_1 = \frac{3}{2}nR\ (T_2 - T_1)$$

$$T_2 = \frac{1.6}{2.5}T_1 = 175\text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= \left[4.4 \times \frac{3}{2} \times 8.314(175 - 273)\right]\text{J}$$

$$= -5.4 \times 10^3\text{J}$$

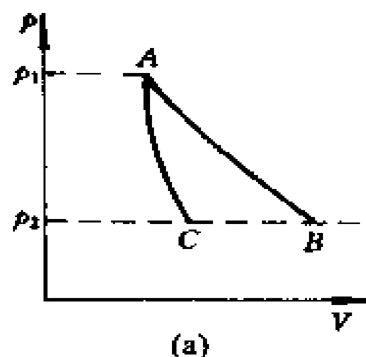
$$\Delta H = \gamma\Delta U = -9.0 \times 10^3\text{J}$$

$$W = -\Delta U = 5.4 \times 10^3\text{J}$$

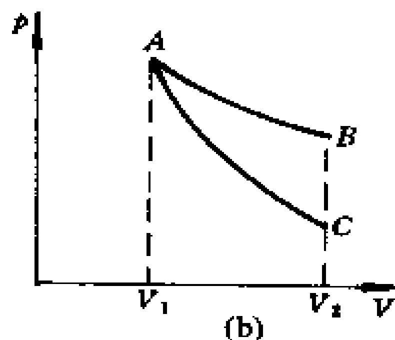
比较上述结果不难看出，在 (1)、(2)、(3) 中 ΔU 和 ΔH 值都为 0，但 (4)、(5) 的 ΔU 和 ΔH 却与之不同，这与状态函数的改变量与途径无关的性质是否矛盾?

结论是不矛盾。因为状态函数的改变量与途径无关的前提是始、终态一定，过程 (1)、(2)、(3) 的始、终态相同，所以 ΔU 和 ΔH 的值相同。过程 (4)、(5) 的始态虽与 (1)、(2)、(3) 相同，终态压力也相同，但终态温度不同，说明终态不同，故 ΔU 和 ΔH 值也就不同。

例题 1-6 在 (a)、(b) 图中，状态 $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程，状态 $A \rightarrow C$ 为绝热可逆过程。见图 (a)，如果从 A 经过一绝热不可逆膨胀到 p_2，终态将在 C 之左、B 之右，还是在 BC 之间? 见图(b)，如果从 A 经一绝热不可逆膨胀到 V_2，终态将在 C 之下、B 之上，还是在 BC 之间? (《物理化学简明教程》第一章思考题 5)



(a)



(b)

解 在图(a)中绝热膨胀，系统必然对环境作功，$W = -\Delta U$，

使系统的内能减少，系统的温度必然下降，当终态压力与 B 相同时，终态体积一定小于 B，即在 B 之左。绝热不可逆膨胀所作的功小于绝热可逆过程，即绝热不可逆膨胀的终态温度高于绝热可逆过程的终态温度，当终态压力与 C 相同时，终态体积一定大于 C，即在 C 之右。综上所述，从 A 经绝热不可逆膨胀到 p_2 时，其终态必在 BC 之间。同理，在图(b)中从 A 经绝热不可逆膨胀到 V_2，其终态亦必定在 BC 之间。

例题 1-7 $10dm^3$ 氧气(可视为理想气体)由 2.0×10^5Pa 经绝热可逆膨胀至 $30dm^3$，求 W、Q、ΔU、ΔH。

解 该题特点是无法求算始、终态的温度。不少初学者只掌握根据温度变化来求算理想气体的 ΔU 和 ΔH，遇到这类题目往往会感到无从下手，甚至认为题目所给条件不全。其实不然，关键在于灵活。

双原子分子理想气体：$C_{V,m}=\frac{5}{2}R$，$C_{p,m}=\frac{7}{2}R$，$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=1.4$。

由绝热可逆过程方程 $p_1V_1^\gamma=p_2V_2^\gamma$：

$$p_2=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma p_1=\left[\left(\frac{10}{30}\right)^{1.4}\times2.0\times10^5\right]Pa=4.3\times10^4Pa$$

因绝热，$Q=0$。

$$W=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2)$$

$$=\left[\frac{1}{0.4}(2.0\times10^5\times10\times10^{-3}-4.3\times10^4\times30\times10^{-3})\right]J$$

$$=1.8\times10^3J$$

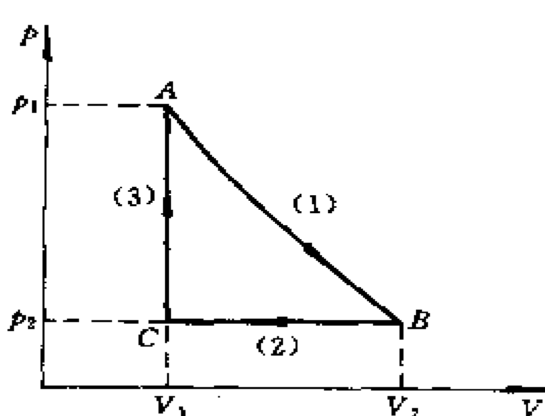
$$\Delta U=-W=-1.8\times10^3J$$

$$\Delta H=\gamma\Delta U=-2.5\times10^3J$$

例题 1-8 物质的量为 n 的理想气体从 p_1、V_1 等温膨胀至 V_2，再等压冷却至 V_1，然后等容加热使压力增加至 p_1(恢复原状)。如图，请根据该循环导出理想气体 C_p 与 C_V 关系。

解 过程(1)是理想气体等温过程：

$$\Delta U(1)=0$$



由理想气体状态方程 $p_1V_1=p_2V_2=nRT_1$。过程(2)为等压过程，

$$Q(2)=nC_{p,m}(T_2-T_1)$$

$$W(2)=p_2(V_1-V_2)$$
$$=p_2V_1-p_2V_2$$

其中，$p_2V_2=nRT_1$，$p_2V_1=nRT_2$。所以

$$W(2)=nR(T_2-T_1)$$

由热力学第一定律：

$$\Delta U(2)=Q(2)-W(2)=nC_{p,m}(T_2-T_1)-nR(T_2-T_1)$$

过程(3)为等容过程：

$$W(3)=0$$

$$\Delta U(3)=Q(3)=nC_{V,m}(T_1-T_2)$$

系统经此三个过程后完成一个循环，恢复原始状态。故 $\Delta U=0$。

$$\begin{aligned}\Delta U&=\Delta U(1)+\Delta U(2)+\Delta U(3)\\&=0+(nC_{p,m}-nR)(T_2-T_1)+nC_{V,m}(T_1-T_2)\\&=0\end{aligned}$$

则

$$C_{p,m}-C_{V,m}=R$$

此即理想气体 C_p 与 C_V 的关系。

推导理想气体 C_p 与 C_V 关系的方法多种多样，其中较简便的方法是从焓的定义式出发，应用理想气体性质直接导出：

$$H\xlongequal{\text{def}}U+pV$$

微分得 $dH=dU+d(pV)$。对理想气体：

$$dH=nC_{p,m}dT$$

$$dU=nC_{V,m}dT$$

$$d(pV) = d(nRT) = nRdT$$

所以

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

但是此法在本题中不能用，因为此法没有涉及本题指定的过程，不符合题意。

解答本题时还有一种常见的错误是仅依据过程（2）：

$$\Delta U(2) = (nC_{p,m} - nR)(T_2 - T_1)$$

又根据理想气体特性：

$$\Delta U(2) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

所以

$$nC_{p,m} - nR = nC_{V,m}$$

即

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

这种推导尽管十分简便，但违背了题目的原意，也是不恰当的。

例题 1-9 （1）1mol 水在 373K、$p^\ominus$下全部蒸发为水蒸气，求该过程的 W、Q、ΔU、ΔH。已知水的汽化热为 40.7kJ · mol^{-1}；（2）若是 1mol、373K、$p^\ominus$的水向真空蒸发，变成同温同压的水蒸气，结果如何？（水蒸气可视为理想气体）

解 （1）相变在等温、等压下进行，且只做体积功：

$$\Delta H = Q_p = 40.7\text{kJ}$$

$$W = p^\ominus (V_g - V_l) \approx p^\ominus V_g = RT = (8.314 \times 373)\text{J} = 3.10\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q_p - W = (40.7 - 3.10)\text{kJ} = 37.6\text{kJ}$$

（2）该相变向真空进行，为不可逆相变，p(外) = 0 。

$$W = 0$$

由于(2)的始、终态同(1)，所以 ΔU 和 ΔH 的值必然同(1)。

$$\Delta U = 37.6\text{kJ}, \quad \Delta H = 40.7\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U + W = \Delta U = 37.6\text{kJ}$$

所谓相变热是指等温等压、只做体积功的条件下，相变过程

的热效应，即 ΔH 值。防止忽略条件，将相变热简单理解为相变过程的热效应。如（2）中，不符合上述条件的相变过程热效应不等于相变热，后者是状态函数改变量，仅与始、终态有关，而前者不是状态函数改变量，与变化途径有关。

例题 1-10 将 100g、40℃的水与 100g、0℃的冰在杜瓦瓶中混合，求平衡后的状态及此过程的 ΔH。已知冰的熔化热为 $335\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，水的比热为 $4.18\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$。

解 杜瓦瓶是等压绝热容器。取瓶内所有的水和冰为系统，则 $Q_p=\Delta H=0$（只做体积功）。

若冰能全部融化：$\Delta H(冰)=(335\times 100)\mathrm{J}=33.5\mathrm{kJ}$；

若水温降至 0℃：$\Delta H(水)=-(100\times 4.18\times 40)\mathrm{J}=-16.7\mathrm{kJ}$；

系统总焓变：$\Delta H=\Delta H(冰)+\Delta H(水)=16.8\mathrm{kJ}>0$。该结果说明，若完成上述过程，系统必须吸热，这与题意绝热不符。所以实际情况只可能有部分冰融化，平衡后的状态必然是 0℃的冰水混合物。

设融化的冰为 mg：

$$\Delta H=\Delta H(冰)+\Delta H(水)=(m\times 335-16.7\times 10^3)\mathrm{J}=0$$

解得

$$m=50$$

即平衡后状态为 50g 冰与 150g 水在 0℃时的混合物，此过程的 $\Delta H=0$。

对于该题常见的一种错误解法如下。

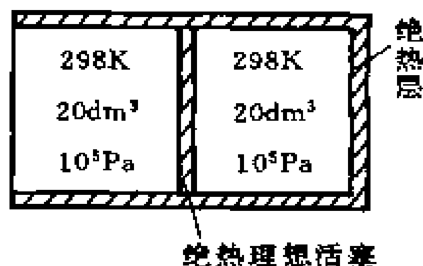
设终态温度为 T_2：

$$\begin{aligned}\Delta H&=\Delta H(冰)+\Delta H(水)\\&=(335\times 100)\mathrm{J}+[4.18\times 100(T_2/\mathrm{K}-273)]\mathrm{J}+\\&\quad[4.18\times 100\times(T_2/\mathrm{K}-313)]\mathrm{J}=0\end{aligned}$$

解得

$$T_2=253\mathrm{K}$$

这种解法的前提是认为冰可以全部融化，致使水的温度下降，终态全部是水，但温度降至 253K，这显然是不符合实际的，因此形成错误。假如 $|\Delta H$(水)(水温降至 0℃)$| > \Delta H$(冰)(冰全部融化)，则这种解法既简便、又合理。



例题 1-11 装置如图，始态时绝热理想活塞两侧容积各为 20dm^3，均充满 298K、10^5Pa 的双原子分子理想气体。对左侧气室缓慢加热，直至左室气体压力为 2.0×10^5Pa。请分别以左室气体、右室气体和所有气体为系统，求此过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

解 **解法一** (1) 以右室气体为系统

因绝热，Q(右)$=0$。由于对左室气体加热是缓慢的，因此而引起的活塞右移可视为可逆压缩过程。根据绝热可逆过程方程先求 V_2(右)。

$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma(\text{右})$$

$$V_2(\text{右}) = V_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma}$$

$$= \left[20 \times \left(\frac{10^5}{2\times10^5}\right)^{1/1.4}\right]\text{dm}^3$$

$$= 12\text{dm}^3$$

$$W(\text{右}) = \frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$$

$$= \left[\frac{1}{1.4-1}(10^5\times20\times10^{-3} - 2\times10^5\times12\times10^{-3})\right]\text{J}$$

$$= -1.1\text{kJ}$$

$$\Delta U(\text{右}) = Q(\text{右}) - W(\text{右}) = 1.1\text{kJ}$$

$$\Delta H(\text{右}) = \gamma\Delta U(\text{右}) = (1.4\times1.1)\text{kJ} = 1.5\text{kJ}$$

(2) 以左室气体为系统

右室体积缩小量就是左室体积增大量。

$$V_2(左) = [20 + (20 - 12)]\mathrm{dm}^3 = 28\mathrm{dm}^3$$

由理想气体状态方程，其终态温度为：

$$\begin{aligned} T_2(左) &= T_1 p_2 V_2 / p_1 V_1 \\ &= [298 \times 2 \times 10^5 \times 28 \times 10^{-3} / (10^5 \times 20 \times 10^{-3})]\mathrm{K} \\ &= 834.4\mathrm{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n &= p_1 V_1 / RT_1 \\ &= [10^5 \times 20 \times 10^{-3} / (8.314 \times 298)]\mathrm{mol} \\ &= 0.81\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U(左) &= nC_{V,\mathrm{m}}(T_2(左) - T_1) \\ &= \left[0.81 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (834.4 - 298)\right]\mathrm{J} \\ &= 9.0\mathrm{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H(左) = \gamma \Delta U = \left(\frac{7}{5} \times 9.0\right)\mathrm{kJ} = 12.6\mathrm{kJ}$$

$$W(左) = -W(右) = 1.1\mathrm{kJ}$$

$$Q(左) = \Delta U(左) + W(左) = 10.0\mathrm{kJ}$$

(3) 以所有气体为系统

$$\Delta U = \Delta U(左) + \Delta U(右) = (1.1 + 9.0)\mathrm{kJ} = 10.1\mathrm{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H(左) + \Delta H(右) = (1.5 + 12.6)\mathrm{kJ} = 14.1\mathrm{kJ}$$

$$W = W(左) + W(右) = 0$$

$$Q = Q(左) + Q(右) = (10.0 + 0)\mathrm{kJ} = 10.0\mathrm{kJ}$$

以所有气体为系统时，系统中的一部分对另一部分所作的功就不再是系统与环境之间的能量交换形式。此时可直接依据总体积恒定而确定 $W=0$。

解法二 以右室气体为系统

由绝热可逆过程方程先求终态温度：

$$\begin{aligned} T_2(右) &= T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ &= \left[298 \times \left(\frac{10^5}{2 \times 10^5}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}}\right]\mathrm{K} \end{aligned}$$

$$= 363\text{K}$$

$n = 0.81\text{mol}$（同解法一）

$$\Delta U(\text{右}) = nC_{V,\text{m}}(T_2(\text{右}) - T_1)$$

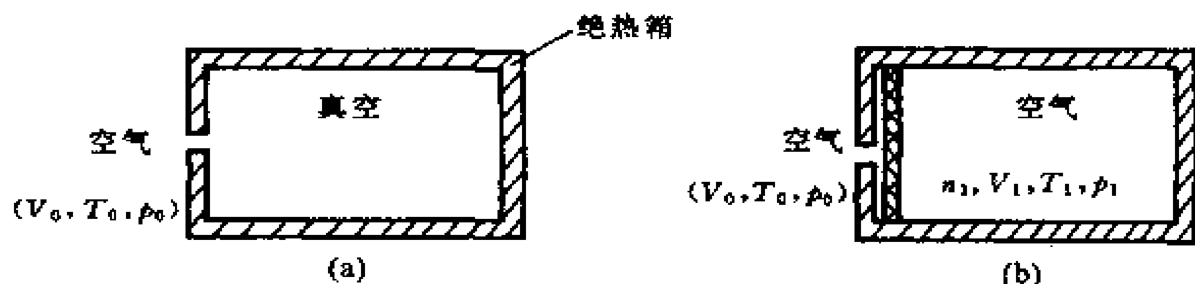
$$= \left[0.81 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (363 - 298)\right]\text{J}$$

$$= 1.1\text{kJ}$$

以下解法同解法一。采用不同解法，由于计算过程中尾数四舍五入的缘故，最后结果可能会略有不同，这是正常现象，但偏差一般不应超过1%。

例题 1-12 （1）装置如图(a)，若在箱上刺一极小圆孔，空气(可视作理想气体)必然流入箱内。求箱内、外压力相等时箱内空气的温度。

（2）装置如图（b)，绝热箱内含有压力为 p_1 的空气($p_1 < p_0$)，箱左端有一无摩擦的理想绝热活塞，在箱左壁打一小孔，箱外空气源源进入箱内，活塞向右移动，当活塞平衡时，求进入箱内的空气的温度。



解 （1）首先选择好系统，以进入箱内的所有空气为系统。始态在箱外：温度为 T_0，压力为 p_0（同箱外的空气)、体积为 V_0。终态在箱内：温度为 T，压力亦为 p_0，但体积为 V（因温度变化)。系统状态变化过程为一绝热过程，但不可能是绝热可逆过程。无论可逆与否，（1-11）式都是适用的。即：

$$W = \frac{1}{\gamma - 1}(p_0V_0 - p_0V) = \frac{1}{\gamma - 1}(nRT_0 - nRT)$$

从另一角度分析，环境推动系统进入箱内时是恒外压力压缩

过程，在箱外体积由 V_0 变到 0。系统进入箱内后，由于箱内原先是真空，所以是自由膨胀过程。总功为：

$$W = -p_0V_0 = -nRT_0$$

两式结合：

$$\frac{1}{\gamma - 1}(nRT_0 - nRT) = -nRT_0$$

$$T = \gamma T_0$$

(2) 设进入箱内的所有空气为系统(n_0)。始态在箱外(T_0、V_0、p_0)；终态在箱内(T_2、V_2、p_0)。终态时，活塞两边压力相等，且等于箱外空气压力。设箱内原有空气的物质的量为 n_1，始态(T_1、p_1、V_1)，终态(T_3、p_0、V_3)。箱内、外气体热容为 $C_{V,m}$。

系统受到箱外空气（环境）的推动进入箱内，此为等外压力压缩过程，作功 W_1。同时系统又对箱内原有气体（环境）作压缩功 W_2，系统所作净功：

$$W = W_1 + W_2$$

整个过程为绝热，$Q=0$。

$$W = -\Delta U = -n_0C_{V,m}(T_2 - T_0) = W_1 + W_2$$

又

$$W_1 = p(外)\Delta V = p_0(0 - V_0) = -p_0V_0 = -n_0RT_0$$

而 W_2 等于箱内原有气体的压缩功的负值，即：

$$W_2 = -W_3$$

$$W_3 = -\Delta U_1 = -n_1C_{V,m}(T_3 - T_1)$$

则

$$W = W_1 + W_2 = -n_0RT_0 + n_1C_{V,m}(T_3 - T_1)$$

$$= -n_0C_{V,m}(T_2 - T_0)$$

$$T_2 = \left(\frac{R}{C_{V,m}} + 1\right)T_0 - \frac{n_1}{n_0}(T_3 - T_1)$$

箱内原有气体的压缩过程为一绝热可逆过程，故：

$$T_3 = T_1\left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma - 1}$$

$$T_2 = \gamma T_0 - \frac{n_1}{n_0}T_1\left[\left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} - 1\right]$$

例题 1-13 （1）试证明对遵守范德华方程的 1mol 实际气体来说，其等温可逆膨胀功可用下式求算（《物理化学简明教程》第一章习题 10）：

$$W = RT\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b} + a\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right)$$

（2）已知$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$，求上述过程的 ΔU、Q。

（3）求上述系统在绝热自由膨胀过程中的温度变化。

解 （1）1mol 实际气体的范德华状态方程为：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

所以

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

在等温可逆膨胀中：

$$\begin{aligned} W &= \int p(\text{外})\mathrm{d}V = \int p\mathrm{d}V \\ &= \int\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V \\ &= RT\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b} + a\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right) \end{aligned}$$

注意，只有可逆过程中或等压过程中，才能以系统压力 p 代替 p(外) 求算功。在其他过程中，切忌以 p 混淆 p(外)。

（2）$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$$

等温膨胀过程中求 ΔU，只须将上式积分：

$$\Delta U = \int \frac{a}{V_m^2}dV = a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

$$Q = \Delta U + W = RT\ln\frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$$

注意，实际气体的内能是温度和体积的函数，即题中求得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} \neq 0$，切忌套用理想气体等温过程中 $\Delta U = 0, Q = W$ 的公式。

(3) 令 $U = f(T,V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

在绝热自由膨胀时，$Q=0$，$W=0$，所以 $\Delta U=0$。

$$C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{C_V V_m^2} \quad \text{（根据上述(2)小题）}$$

定义 $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 为焦耳系数，由于 $a>0, C_V>0, V_m>0$，所以：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U < 0，\text{温度下降。}$$

例题 1-14 已知 CO_2 的 $\mu_{J\text{-}T} = 1.07 \times 10^{-5} K \cdot Pa^{-1}$，$C_{p,m} = 36.6 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。试求算：(1) $50gCO_2$ 在 25℃下由 10^5Pa 等温压缩到 10^6Pa 时的 ΔH。如果实验气体是理想气体，则 ΔH 又应为何值(《物理化学简明教程》第一章习题 33)。

(2) 若该气体由 25℃、10^5Pa 变到 40℃、10^6Pa，求 ΔH。

解 (1) **解法一** 题意要求等温压缩过程的焓变，首先需求得等温条件下，焓随压力的变化率 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$。对于单相纯物质密闭系统，设 $H = f(T,p)$：

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

节流膨胀过程：

$$dH = 0 = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{J\text{-}T} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{J\text{-}T}C_p$$

题中给出 CO_2 的 $\mu_{J\text{-}T}$ 和 $C_{p,m}$ 均为常数，所以：

$$\begin{aligned}\Delta H &= -\mu_{J\text{-}T}C_p\Delta p = -n\mu_{J\text{-}T}C_{p,m}\Delta p \\ &= \left[-\frac{50}{44}\times 1.07\times 10^{-5}\times 36.6\times(10^6-10^5)\right]\text{J} \\ &= -401\text{J}\end{aligned}$$

解法二 因为 H 是状态函数，ΔH 只决定于始、终态而与变化途径无关，所以可设计过程如下：

$$\boxed{T_1,\ p_1} \xrightarrow[\Delta H_1]{①} \boxed{T_2,\ p_2} \xrightarrow[\Delta H_2]{②} \boxed{T_3,\ p_2}$$

始态　　　　　　　　　　终态

过程①是逆焦耳-汤姆孙过程，$\Delta H_1=0$。

$$\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \frac{T_2-T_1}{p_2-p_1}$$

$$T_2 - T_1 = \mu_{J\text{-}T}(p_2-p_1)$$

过程②是等压过程：

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= nC_{p,m}(T_3-T_2) = nC_{p,m}(T_1-T_2) \quad (T_1=T_3) \\ &= -nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}(p_2-p_1) \\ &= -401\text{J}\end{aligned}$$

如果是理想气体，由于理想气体的焓只是温度的函数，等温过程中，$\Delta H=0$。从另一角度考虑，理想气体的 $\mu_{J\text{-}T}=0$，所以 $\Delta H=0$。

(2) **解法一** 根据(1)中结果，$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p\mu_{J\text{-}T}$。

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT - C_p \mu_{J\text{-}T} dp \end{aligned}$$

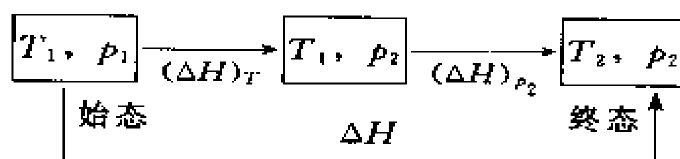
C_p 和 $\mu_{J\text{-}T}$ 为常数时：

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,m}\Delta T - nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}\Delta p \\ &= (624 - 401)\text{J} \\ &= 223\text{J} \end{aligned}$$

解法二 从 $\Delta H = nC_{p,m}\Delta T - nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}\Delta p$ 可看出，

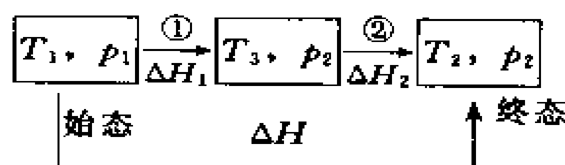
$$\Delta H = (\Delta H)_p + (\Delta H)_T$$

因此，可设计过程：



其中 $(\Delta H)_T$ 即是上述(1)题的结果。

解法三 若没有上述(1)题参照，可按(1)中解法二设计过程：



①为等焓过程，$\Delta H_1 = 0$。

$$\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T_3 - T_1}{p_2 - p_1}$$

$$T_3 = \mu_{J\text{-}T}(p_2 - p_1) + T_1$$

②为等压过程。

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= C_p(T_2 - T_3) \\ &= nC_{p,m}[T_2 - \mu_{J\text{-}T}(p_2 - p_1) - T_1] \\ &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) - nC_{p,m}\mu_{J\text{-}T}(p_2 - p_1) \\ &= 223\text{J} \\ &= \Delta H \end{aligned}$$

例题 1-15 300K 时 NH_3 的 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T = 840 J \cdot m^{-3} \cdot mol^{-1}$，$C_{V,m} = 37.3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。当 1mol$NH_3$ 气经一压缩过程其体积减少 $10cm^3$，而温度上升 2K 时，试求算此过程的 ΔU(《物理化学简明教程》第一章习题 20)。

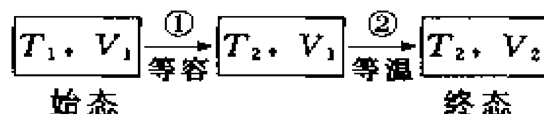
解　解法一　对于单相单组分任何物质，可设 $U = f(T, V)$：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

由于 C_V 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 均为常数：

$$\Delta U_m = C_{V,m}\Delta T + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \Delta V$$
$$= (37.3 \times 2 + 840 \times (-10) \times 10^{-6}) J$$
$$= (74.6 - 8.40 \times 10^{-3}) J$$
$$\approx 74.6 J$$

解法二　U 是系统的状态函数，ΔU 与变化途径无关，求算 ΔU 时，可任意设计方便的过程。本题可设计过程如下：



在过程①中，因等容，在只作体积功时：

$$\Delta U_1 = Q_V = C_V \Delta T = (37.3 \times 2) J = 74.6 J$$

在过程②中，因等温：

$$\Delta U_2 = \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \Delta V$$
$$= [840 \times (-10) \times 10^{-6}] J$$
$$= -8.40 \times 10^{-3} J$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 \approx \Delta U_1 = 74.6 J$$

NH_3 是实际气体，切忌随意假设为理想气体，应用 $\Delta U = C_V \Delta T$ 求算内能。由计算可见，体积变化所引起内能的改变与因温

度变化而引起的内能的改变相比是极小的，可忽略不计。这与假设 NH_3 为理想气体的计算结果相同。尽管如此，考虑问题的方法却是不同的。显然将 NH_3 当作理想气体处理与题意相违背，达不到演算该题的训练效果。

例题 1-16 （1）在 25℃、$p^{\ominus}$下，1mol Zn 溶于稀盐酸时放热 151.5kJ，析出 1mol $H_2(g)$。求反应系统的 Q、W、ΔU、ΔH。（2）在 25℃、$p^{\ominus}$下，用 2.2V 直流电使 1mol H_2O 电解变成 $p^{\ominus}$的 H_2 和 O_2，放热 139kJ，求 Q、W、ΔU、ΔH 和 $\Delta_f H_m^{\ominus}$（H_2O，l）。

解 （1）等温、等压、只做体积功条件下的化学反应：

$$\Delta_r H = Q_p = -151.5\text{kJ}$$

反应析出气体，使反应系统体积增加，必然对环境做功。

$$\begin{aligned}W_V &= p^{\ominus}(V_g - V_l)\\ &\approx p^{\ominus}V_g\\ &= RT\\ &= (8.314\times 298)\text{J}\\ &= 2.5\text{kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W\\ &= -151.5\text{kJ} - 2.5\text{kJ}\\ &= -154.0\text{kJ}\end{aligned}$$

（2）等温、等压下的化学反应，有电功时，$W'\neq 0$，所以：

$$Q_p = -139\text{kJ} \neq \Delta_r H$$

$$W = W_V + W'$$

$$\begin{aligned}W_V &= p^{\ominus}(V_g - V_l) \approx p^{\ominus}V_g\\ &= p^{\ominus}\left(V_m(H_2) + \frac{1}{2}V_m(O_2)\right)\\ &= \frac{3}{2}RT\\ &= 3.75\text{kJ}\end{aligned}$$

1mol H_2O 电解成 H_2 和 O_2 需电量 $2F$，环境对系统做功：

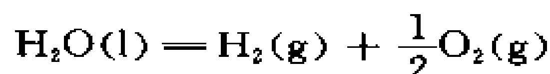
$$W' = (-2 \times 96500 \times 2.2)\text{kJ}$$
$$= -424.6\text{kJ}$$

$$W = W' + W_V$$
$$= (-424.6 + 3.75)\text{kJ}$$
$$= -420.85\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q - W$$
$$= (-139 + 420.85)\text{kJ}$$
$$= 281.85\text{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$
$$= \Delta U + p\Delta V$$
$$= (281.85 + 3.75)\text{kJ}$$
$$= 285.6\text{kJ}$$

ΔU 和 ΔH 是系统状态函数的改变量，只与始、终态有关，而与途径无关。即与做什么功（W_V 或 W'），过程是否可逆无关。此 $\Delta H = 285.6\text{kJ}$ 是指 25℃、$p^\ominus$下，下面反应：



$$H_2O(l) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

的反应热。即：

$$\Delta_r H_m^\ominus = 285.65\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(H_2, g) + \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$$

所以

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -285.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从等压反应热与等容反应热的关系(1-12)：

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

可得

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$
$$= \left(285.6 - \frac{3}{2} \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}\right)\mathrm{kJ}$$
$$= 281.87\mathrm{kJ}$$

上述结果与用功和热计算的结果相同。在本题的计算过程中，特别注意公式的适用条件，不要硬套乱用，以免出错。

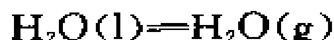
例题 1-17 求反应：



$$CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$$

1000K 时的反应热。已知 298K 时，$H_2O(l)$、$CO(g)$ 和 $CO_2(g)$ 的生成热分别为-285.8、-110.5、$-393.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$CH_4(g)$的燃烧热为$-890.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；水的汽化热为 $44.02\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$CH_4(g)$、$H_2O(g)$、$CO(g)$ 和 $H_2(g)$ 的定压热容 $C_{p,m}$分别为 35.7、33.6、29.1、28.8$\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$（假设均可当作常数）。

解 根据题给条件，可以利用生成热数据先求出 298K 时的反应热，然后再应用基尔霍夫方程求算高温下的反应热。但值得注意的是题给生成热数据中的 H_2O 是液态，而参与反应的是气态 H_2O，所以不能简单套用，需首先求出气态 H_2O 的生成热。在热化学中，相变过程亦可写成热化学方程式的形式进行热化学计算，即：



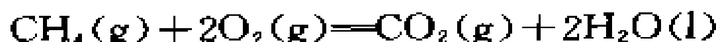
$$H_2O(l)=H_2O(g)$$

$$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,\ g)-\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,\ l)$$

所以

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)=\Delta_{vap}H_m^{\ominus}+\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)$$
$$=(44.02-285.8)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=-241.8\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

然后，还需求出 $CH_4(g)$的生成热，题目只给出 $CH_4(g)$的燃烧热。



$$CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(l)$$

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g) - 2\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g)$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - 2\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g) - \Delta_c H_m^\ominus$$
$$= [-393.5 - 2 \times 285.8 - 0 - (-890.4)] \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -74.8 \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

再求反应 $CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$ 在 298K 时的反应热：

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K)$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(CO, g) + 0 - \Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g)$$
$$= [-110.5 - (-74.8) - (-241.8)] \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= 206.1 \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

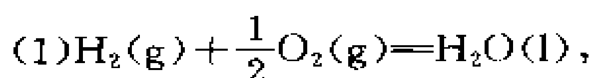
根据基尔霍夫方程，反应的热容差：

$$\Delta C_p = 3C_{p,m}(H_2, g) + C_{p,m}(CO, g) - C_{p,m}(CH_4, g) - C_{p,m}(H_2O, g)$$
$$= (3 \times 28.8 + 29.1 - 35.7 - 33.6) \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$
$$= 46.2 \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

因为各参与反应物质的 C_p 均可视为常数：

$$\Delta_r H_m^\ominus(1000K)$$
$$= \Delta_r H_m^\ominus(298K) + \Delta C_p(1000K - 298K)$$
$$= [206.1 + 46.2 \times 10^{-3}(1000 - 298)] \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= 238.5 \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

求算该反应在 298K 时的反应热，亦可直接应用热化学反应方程加和的方法：



(1) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$,

$\Delta_r H_m^\ominus(1)=-285.8kJ\cdot mol^{-1}$



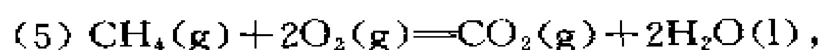
(2) $H_2O(l)=H_2O(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(2)=44.0kJ\cdot mol^{-1}$



(3) $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(3)=-110.5kJ\cdot mol^{-1}$



(4) $C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(4)=-393.5kJ\cdot mol^{-1}$



(5) $CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(l)$,

$\Delta_r H_m^\ominus(5)=-890.4kJ\cdot mol^{-1}$

(5) −3×(1)−(2)+(3)−(4)可得：



$$CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298K) &=\Delta_r H_m^\ominus(5)-3\Delta_r H_m^\ominus(1)-\Delta_r H_m^\ominus(2)+\Delta_r H_m^\ominus(3)-\\ &\quad \Delta_r H_m^\ominus(4)\\ &=[-890.4-3\times(-285.8)-44.0+\\ &\quad(-110.5)-(-393.5)]kJ\cdot mol^{-1}\\ &=206.0kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

这种直接加和的方法比较简便，但有时也容易发生错误，必须十分仔细方可。运算过程中遇到相同物质项的合并或相消时，必须注意物态是否一致，只有一致时方可。因此，书写热化学反应方程式时，各物质都必须注明物态，以免混淆。

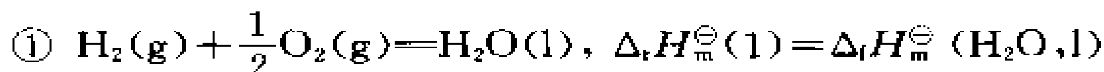
例题 1-18 25℃时，将 1mol $H_2(g)$放入 10mol $O_2(g)$中充分燃烧。已知 $H_2(g)$、$O_2(g)$和 $H_2O(g)$的等压热容 $C_{p,m}$分别为 27.2、27.2 和 33.6J·K^{-1}·mol^{-1}（均可视为常数），25℃时$H_2O(g)$的生成热为 −241.8kJ·mol^{-1}，水的汽化热为 44.0kJ·mol^{-1}，求：

(1) 该反应在 298K 时的 $\Delta_r U_m^\ominus$；

(2) 该反应在 498K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(3) 若反应在绝热刚性的容器中进行，估计容器内的最高温度。

解 (1) 25℃时，$H_2(g)$在过量的$O_2(g)$中充分燃烧的产物是液态水，即液态水的生成反应：



① $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$，$\Delta_r H_m^\ominus(1)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)$



② $H_2O(l)=H_2O(g)$，$\Delta_{vap} H_m^\ominus(2)=44.0kJ\cdot mol^{-1}$



③ $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$，$\Delta_r H_m^\ominus(3)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$

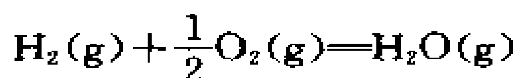
①=③-②：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(1)&=\Delta_r H_m^\ominus(3)-\Delta_{vap} H_m^\ominus\\&=(-241.8-44.0)kJ\cdot mol^{-1}\\&=-285.8kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus(1)&=\Delta_r H_m^\ominus(1)-\Delta n(g)RT\\&=[-285.8-(0-1.5)\times 8.314\times 298\times 10^{-3}]kJ\cdot mol^{-1}\\&=-282.1kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

此处应该注意系统变化的物质的量，本题是1mol $H_2(g)$充分燃烧，正好与反应方程式一致，否则还需要折算；$\Delta n(g)$是反应前后气体的物质的量之差，本题产物为液态水，所以，$\Delta n(g)=(0-1-0.5)mol=-1.5mol$。

(2) 498K 时，$H_2(g)$充分燃烧的产物是气态H_2O，即：



$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)=-241.8kJ\cdot mol^{-1}$$

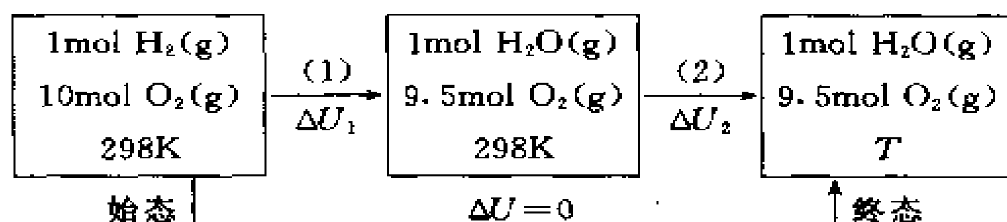
该反应的热容差：

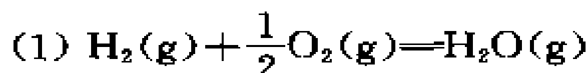
$$\begin{aligned}\Delta C_p&=C_{p,m}(H_2O,g)-C_{p,m}(H_2,g)-\frac{1}{2}C_{p,m}(O_2,g)\\&=\left(33.6-27.2-\frac{1}{2}\times 27.2\right)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\\&=-7.2J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

当各物质的 $C_{p,m}$ 均视为常数时：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(498K)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)+\Delta C_p(498K-298K)$$
$$=(-241.8-7.2\times200\times10^{-3})kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-243.2kJ\cdot mol^{-1}$$

(3) 反应在绝热刚性的容器中进行，并只做体积功，这就是在孤立系统中发生的变化。在孤立系统中，无论发生如何剧烈的变化，根据热力学第一定律，系统的内能不会改变，即 $\Delta U=0$。而内能是系统的状态函数，ΔU 只决定于始、终态，与变化途径无关，因此可以任意设计变化过程：





过程(1)是 298K 时的反应过程，过程(2)是等容变温过程。

(1) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-241.8kJ\cdot mol^{-1}=\Delta H_1$$
$$\Delta U_1=\Delta H_1-\Delta n(g)RT$$
$$=(-241.8+0.5\times8.314\times298\times10^{-3})kJ$$
$$=-240.6kJ$$

(2) $\Delta U_2=C_V(T-298K)$

假设 $H_2O(g)$ 和 $O_2(g)$ 是理想气体，$C_{V,m}=C_{p,m}-R$。

$$C_{V,m}(H_2O,g)=(33.6-8.314)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$=25.3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$C_{V,m}(O_2,g)=(27.2-8.314)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$=18.9J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

系统的总热容：

$$C_V=(25.3+9.5\times18.9)J\cdot K^{-1}=204.9J\cdot K^{-1}$$
$$\Delta U_2=[204.9\times(T/K-298)\times10^{-3}]kJ$$

对于全过程：

$$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=0$$

从而求得：

$$T=1472\text{K}$$

估计绝热刚性容器中的最高温度为 1200℃。

例题 1-19 在 25℃时，将含有相等物质的量的 H_2 和 CO 混合气与二倍于可供完全燃烧的空气一起燃烧，问可能达到的最高温度为多少？(《物理化学简明教程》第一章习题 52)

解 查表得 298K 时：

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)=-241.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO,g)=-110.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g)=-393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

热容 $C_{p,m}=(a+bT)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

	H_2O(g)	CO_2(g)	O_2(g)	N_2(g)
$a/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	30.00	28.66	36.162	27.87
$b/10^{-3}\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$	10.71	35.70	0.845	4.27

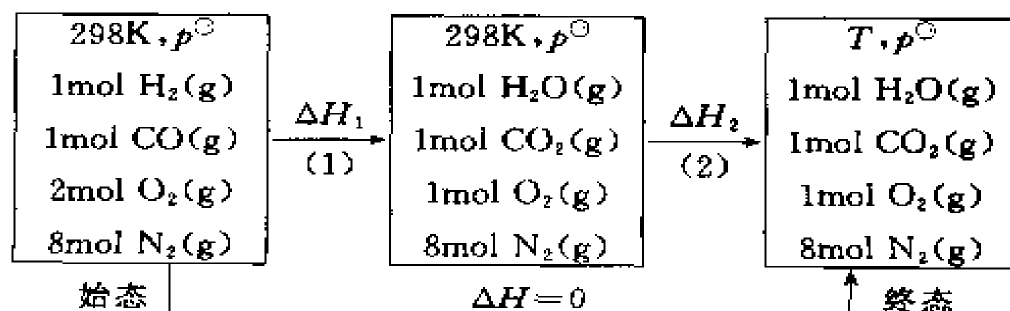
与空气或氧气充分混合的燃料在等压、绝热条件下燃烧所能达到的最高温度就是理论火焰温度，即是本题要求的温度。

根据题意，选取 1mol H_2、1mol CO、2mol O_2 和 8mol N_2(空气中含氧 20%)为系统，反应为：



$$H_2(g)+CO(g)+O_2(g)=H_2O(g)+CO_2(g)$$

燃烧全过程是等压、绝热，只做体积功，所以 $\Delta H=Q_p=0$。根据状态函数的性质，可设如下两步过程：



过程(1)是等温等压下的化学反应：

$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) + \Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g) - \Delta_f H_m^{\ominus}(CO)$$
$$= [-241.8 + (-393.5) - (-110.5)]\text{kJ}$$
$$= -524.6\text{kJ}$$

过程(2)是等压下变温过程，系统总热容：

$$\Sigma C_p = \Sigma a + \Sigma bT$$
$$= [(30.00 + 28.66 + 36.16 + 8 \times 27.87) + (10.71 + 35.70 + 0.875 + 8 \times 4.27) \times 10^{-3} T/\text{K}]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= (317.8 + 81.42 \times 10^{-3} T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta H_2 = [317.8(T/\text{K} - 298) + \frac{1}{2} \times 81.42 \times 10^{-3}((T/\text{K})^2 - 298^2)]\text{J}$$

全过程：

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

解之得：

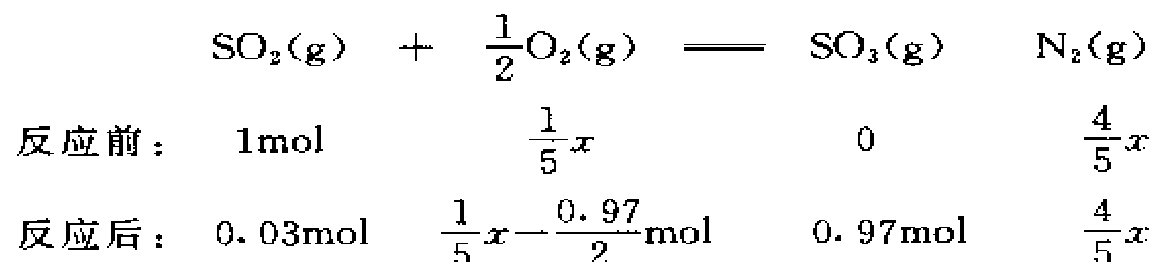
$$T = 1623\text{K}$$

这就是燃烧所能达到的最高温度。在实际燃烧时，由于火焰的热损失以及燃烧不完全等原因，温度达不到这么高。

例题 1-20 某工厂用接触法制备发烟硫酸时，将二氧化硫和空气的混合物通入一盛有铂催化剂的反应室。进入反应室的混合气体的温度为380℃，此温度为发生快速反应所需的最低温度。由于反应的结果，反应室的温度将升高。为了避免生成的三氧化硫大量解离，必须控制温度升高的数值不超过100℃，1体积SO_2最少需要和多少体积的空气混合？已知在380℃时，$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$的$\Delta_r H_m^{\ominus} = -9.20 \times 10^4 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，各气体的摩尔热容与氧气或氮气相同，即$C_{p,m} = (27.2 + 4.18 \times 10^{-3}(T/\text{K}))\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。并假定有97%$SO_2$转化为$SO_3$，反应室与外界的热

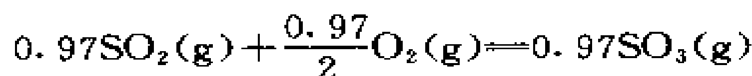
交换可略去不计。(《物理化学简明教程》第一章习题 54)

解 在一定温度和一定压力下，各气体的体积比和物质的量之比相同。取 1mol SO_2 和物质的量为 x 的空气混合，反应前后的变化情况如下：



	$SO_2(g)$ +	$\frac{1}{2}O_2(g)$ ══	$SO_3(g)$	$N_2(g)$
反应前：	1mol	$\frac{1}{5}x$	0	$\frac{4}{5}x$
反应后：	0.03mol	$\frac{1}{5}x-\frac{0.97}{2}\text{mol}$	0.97mol	$\frac{4}{5}x$

设计变化过程分两步进行，第一步是在 380℃时发生反应：



$$0.97SO_2(g)+\frac{0.97}{2}O_2(g)=0.97SO_3(g)$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &=[0.97\times(-9.20\times10^4)]\text{J}\\ &=-8.924\times10^4\text{J}\end{aligned}$$

第二步是系统中余下的气体的温度由 380℃升至 480℃，反应后系统的总物质的量：

$$\begin{aligned}n &=0.03\text{mol}+\frac{1}{5}x-\frac{0.97}{2}\text{mol}+0.97\text{mol}+\frac{4}{5}x\\ &=(0.515\text{mol}+x)\end{aligned}$$

系统的总热容：

$$C_p=[(0.515+x/\text{mol})\times(27.20+4.18\times 10^{-3}T/\text{K})]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &=\int_{T_1}^{T_2}C_p\text{d}T\\ &=\int_{653\text{K}}^{753\text{K}}(0.515+x/\text{mol})(27.20+4.18\times 10^{-3}T/\text{K})\text{d}T\\ &=\left(0.515+\frac{x}{\text{mol}}\right)\left[27.2\times(753-653)+\frac{1}{2}\times4.18\times10^{-3}(753^2-653^2)\right]\text{J}\end{aligned}$$

$$=\left(1553+3015\,\frac{x}{\text{mol}}\right)\text{J}$$

工业生产中的流动系统反应器均可视为等压反应器，反应器与外界的热交换可略去不计，所以全过程是等压绝热过程：

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=0$$

即

$$-8.924\times10^4+1553+3015(x/\text{mol})=0$$

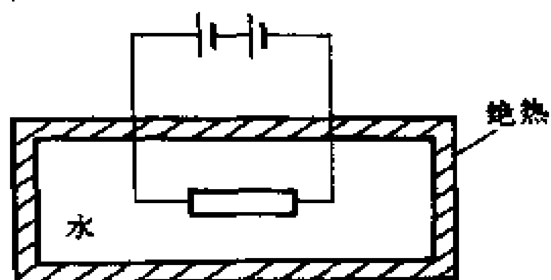
解之得：

$$x=29.1\text{mol}$$

1 体积 SO_2 最少需要和 29.1 体积的空气混合，才能控制反应系统温度升高不超过 100℃，并保持反应转化率为 97%。

1.3 习题解答

习题 1 设有一电炉丝浸于水中，接上电源，通以电流一段时间。如果按下列几种情况作为系统，试问 ΔU、Q、W 为正、为负还是为零？(1)以电炉丝为系统；(2) 以电炉丝和水为系统；(3)以电炉丝、水、电源及其他一切有影响的部分为系统。

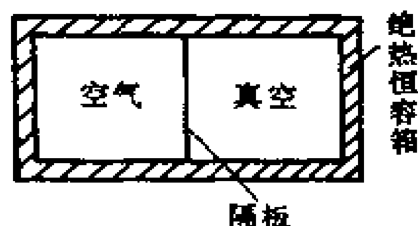


解 (1) $\Delta U=0, Q<0, W<0$(电炉丝状态未变)；

(2) $\Delta U>0, Q=0, W<0$(绝热)；

(3) $\Delta U=0, Q=0, W=0$(孤立系统)。

习题 2 设有一装置如图所示，(1)将隔板抽去以后，以空气为系统时，ΔU、Q、W 为正、为负还是为零？(2)如右方小室亦有空气，不过压力较左方小，将隔板抽去以后，以所有



空气为系统时，ΔU、Q、W 为正、为负还是为零？

解 (1) $\Delta U=0, Q=0, W=0$（绝热向真空膨胀）；

(2) $\Delta U=0, Q=0, W=0$（孤立系统）。

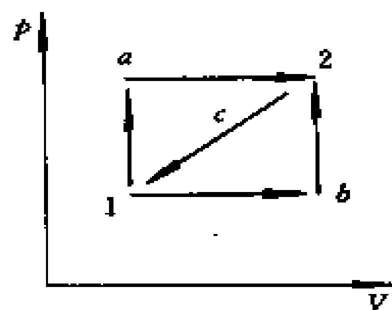
习题 3 (1)如果一系统从环境接受了 160J 的功，内能增加了 200J，试问系统将吸收或是放出多少热？(2)一系统在膨胀过程中，对环境做了 10 540J 的功，同时吸收了 27 110J 的热，试问系统内能变化为若干？

解 (1) 已知 $W=-160\text{J}$，$\Delta U=200\text{J}$，

由 $\Delta U=Q-W$，得到 $Q=40\text{J}$。

(2) $\Delta U=Q-W=16\ 570\text{J}$。

习题 4 如下图所示，一系统从状态 1 沿途径 1-a-2 变到状态 2 时，从环境吸收了 314.0J 的热，同时对环境做了 117.0J 的功。试问：(1)当系统沿途径 1-b-2 变化时，系统对环境做了 44.0J 的功，这时系统将吸收多少热？(2)如果系统沿途径 c 由状态 2 回到状态 1，环境对系统做了 79.5J 的功，则系统将吸收或是放出多少热？



解 (1) 系统从状态 1 变到状态 2：

$\Delta U=(314.0-117.0)\text{J}=197.0\text{J}$

$\Delta U(1\text{-b-}2)=\Delta U(1\text{-a-}2)=197.0\text{J}$

$Q=\Delta U+W=241.0\text{J}$

(2) $\Delta U(2-1)=-\Delta U=-197.0\text{J}$

$Q=\Delta U+W=-276.5\text{J}$

习题 5 在一礼堂中有 950 人在开会，每个人平均每小时向周围散发出 $4.2\times10^5\text{J}$ 的热量，如果以礼堂中的空气和椅子等为系统，则在开会时开始的 20min 内系统内能增加了多少？如果以礼堂中的空气、人和其他所有的东西为系统，则其 $\Delta U=$？

解 如果以礼堂中的空气和椅子等为系统：

$Q=(950\times4.2\times10^5\times20/60)\text{J}=1.33\times10^8\text{J}$

$W=0$，则 $\Delta U=1.33\times10^8\text{J}$。

如果以礼堂中的空气、人和其他所有的东西为系统，则 $\Delta U=0$。

习题 6 蓄电池其端电压为 12V，在输出电流为 10A 下工作 2h，这时蓄电池的内能减少了 265kJ，试求算此过程中蓄电池将吸收还是放出多少热？

解 蓄电池作功 $W'=IEt=864\text{kJ}$，$Q=\Delta U+W'=-401\text{kJ}$。

习题 7 体积为 4.10dm³ 的理想气体作等温膨胀，其压力从 10^6Pa 降低到 10^5Pa，计算此过程所能作出的最大功为若干？

解 $W=nRT\ln(p_1/p_2)=p_1V_1\ln(p_1/p_2)=9441\text{J}$

习题 8 在 25℃下，将 50g N_2 作等温可逆压缩，从 10^5Pa 压缩到 2×10^6Pa，试计算此过程的功。如果被压缩了的气体反抗恒定外压力 10^5Pa 作等温膨胀到原来的状态，问此膨胀过程的功又为若干？

解 对理想气体等温可逆过程：

$$W=nRT\ln(p_1/p_2)=-1.33\times10^4\text{J}$$

反抗恒定外压力作等温膨胀过程：

$$W=p(\text{外})(V_1-V_2)=nRTp_1[(1/p_1)-(1/p_2)]$$
$$=4.20\times10^3\text{J}$$

习题 9 计算 1mol 理想气体在下列四个过程中所作的体积功。已知始态体积为 25dm³，终态体积为 100dm³，始态及终态温度均为 100℃。

(1) 向真空膨胀；

(2) 在外压力恒定为气体终态的压力下膨胀；

(3) 先在外压力恒定为体积等于 50dm³ 时的气体的平衡压力下膨胀，当膨胀到 50dm³(此时温度仍为 100℃)以后，再在外压力等于 100dm³ 时气体的平衡压力下膨胀；

(4) 等温可逆膨胀。

试比较这四个过程的功，比较的结果说明了什么问题？

解 (1) 由于 $p(\text{外})=0$，$W=0$；

(2) 由于 $p(外)=p_2$，$W=p_2(V_2-V_1)=nRT(V_2-V_1)/V_2=$ 2326J；

(3) $W=W_1+W_2=p_2(V_2-V_1)+p_3(V_3-V_2)=3101\text{J}$；

(4) $W=nRT\ln(V_2/V_1)=4301\text{J}$

以上结果说明，虽然始终态相同，但所作的功不同，其中以等温可逆膨胀所作的功最大。

习题 10　见例题 1-13。

习题 11　假设 CO_2 遵守范德华方程，试求算 1mol CO_2 在 27℃时由 10dm^3 等温可逆压缩到 1dm^3 所作的功。(所需范德华常数自己查表)

解　查得 CO_2 范德华常数为：$a=0.3640\text{N}\cdot\text{m}^4\cdot\text{mol}^{-2}$，$b=0.042\ 67\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，代入上题公式得：

$$W=RT\ln[(V_{m,2}-b)/(V_{m,1}-b)]+a(1/V_{m,2}-1/V_{m,1})$$
$$=-5514\text{J}$$

习题 12　1mol液态水在 100℃和标准压力下蒸发，试计算此过程的体积功。

(1) 在 100℃和标准压力下，水蒸气的比体积为 1677cm$^3\cdot$g^{-1}，水的比体积为 1.043cm$^3\cdot$g^{-1}；

(2) 假定水的体积比水蒸气的体积相比可忽略不计，水蒸气作为理想气体。

比较两者所得的结果，说明(2)的省略是否合理。

解　(1) 此过程为等压过程

$$W=p^{\ominus}(V_2-V_1)$$
$$=10^5\times(1677-1.043)\times10^{-6}\times18\text{J}$$
$$=3.017\times10^3\text{J}$$

(2) 略去水的体积，并假设水蒸气为理想气体：

$$W=p^{\ominus}V_2=RT=(8.314\times373)\text{J}$$
$$=3.101\times10^3\text{J}$$

若仅略去水的体积：

$$W = p^{\ominus}V_2 = (10^5 \times 1677 \times 10^{-6} \times 18)\text{J}$$
$$= 3.019 \times 10^3\text{J}$$

说明(2)的省略是合理的。

习题 13 在 0℃和标准压力下，冰的密度为 $0.917\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，水的密度为 $1.000\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。试计算在 0℃和标准压力下，1mol 冰融化成水所需之功。(要注意本题所需之功比之上题涉及有蒸汽的相变化的功是很小的)

解
$$W = p^{\ominus}(V_2 - V_1)$$
$$= 10^5 \times 18.02 \times 10^{-6}(1/1.000 - 1/0.917)\text{J}$$
$$= -0.163\text{J}$$

习题 14 在 373K 和标准压力下，水的汽化热为 $4.067 \times 10^4\text{J}$，1mol 液态水体积为 18.80cm^3，蒸汽则为 $30\ 200\text{cm}^3$。试计算在该条件下 1mol 水汽化的 ΔU 和 ΔH。

解 在 373K 和标准压力下汽化，$Q_p = \Delta H = 4.067 \times 10^4\text{J}$。
$$W = p^{\ominus}(V_2 - V_1)$$
$$= 10^5 \times (30\ 200 - 18.80) \times 10^{-6}\text{J}$$
$$= 3.018 \times 10^3\text{J}$$
$$\Delta U = Q_p - W$$
$$= (40.67 - 3.018) \times 10^3\text{J}$$
$$= 37.65\text{kJ}$$

习题 15 一理想气体在保持恒定压力 10^5Pa 下，从 10dm^3 膨胀到 16dm^3，同时吸热 1255J，计算此过程的 ΔU 和 ΔH。

解 等压过程，只作体积功，$Q_p = \Delta H = 1255\text{J}$。
$$\Delta U = \Delta H - p(V_2 - V_1)$$
$$= [1255 - 10^5 \times (16 - 10) \times 10^{-3}]\text{J}$$
$$= 655\text{J}$$

习题 16 假设 N_2 为理想气体。在 0℃和 $5 \times 10^5\text{Pa}$ 下，用 2dm^3 N_2 作等温膨胀到压力为 10^5Pa。

(1) 如果是可逆膨胀；

(2) 如果是在外压力恒定为 10^5Pa 的条件下进行。

试计算此两过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH。

解 (1) 理想气体作等温可逆膨胀，$\Delta U=0, \Delta H=0$。

$$\begin{aligned} Q &= W = nRT\ln(p_1/p_2) \\ &= p_1V_1\ln(p_1/p_2) \\ &= 1609\text{J} \end{aligned}$$

(2) 理想气体作等温膨胀，$\Delta U=0, \Delta H=0$。

$$\begin{aligned} V_2 &= p_1V_1/p_2 \\ &= 5\times10^5\times2\times10^{-3}/10^5\text{m}^3 \\ &= 10\times10^{-3}\text{m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= W = p(\text{外})(V_2-V_1) \\ &= 10^5\times(10-2)\times10^{-3}\text{J} \\ &= 800\text{J} \end{aligned}$$

习题 17 试由 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$ 及 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=0$ 证明理想气体的 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$ 及 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0$。

解 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=0\times\left(-\frac{V}{p}\right)=0$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=0\times\left(-\frac{V}{p}\right)=0$

习题 18 有 3mol 双原子分子理想气体由 25℃加热到 150℃，试计算此过程的 ΔU 和 ΔH。

解

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,\text{m}}\Delta T \\ &= 3\times2.5\times8.314\times(150-25)\text{J} \\ &= 7.79\times10^3\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,\text{m}}\Delta T \\ &= 3\times3.5\times8.314\times(150-25)\text{J} \\ &= 10.9\times10^3\text{J} \end{aligned}$$

习题 19 有 1mol 单原子分子理想气体在 0℃、10^5Pa 时经一

变化过程，体积增大一倍，$\Delta H=2092\text{J}$，$Q=1654\text{J}$。(1)试计算终态的温度、压力及此过程的 ΔU 和 W。(2)如果该气体经等温和等容两步可逆过程到达上述终态，试计算 Q、W、ΔU 和 ΔH。

解 (1) 由 $\Delta H=nC_{p,\text{m}}\Delta T$ 得：

$$
\begin{aligned}
T_2 &= T_1+\Delta H/nC_{p,\text{m}} \\
&= [2092/(2.5\times 8.314)+273.2]\text{K} \\
&= 373.8\text{K}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
p_2 &= p_1V_1T_2/(T_1V_2) \\
&= (10^5\times 373.8)/(273.2\times 2)\text{Pa} \\
&= 6.84\times 10^4\text{Pa}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta U &= nC_{V,\text{m}}\Delta T \\
&= 1.5\times 8.314\times(373.8-273.2)\text{J} \\
&= 1255\text{J}
\end{aligned}
$$

$$W=Q-\Delta U=[1674-1255]\text{J}=419\text{J}$$

(2) 因始、终态相同，所以 $\Delta U=1255\text{J}$，$\Delta H=2092\text{J}$。

$$\boxed{p_1,V_1,T_1}\xrightarrow{①}\boxed{p',V_2,T_1}\xrightarrow{②}\boxed{p_2,V_2,T_2}$$

过程①：
$$
\begin{aligned}
W_1 &= nRT_1\ln(V_2/V_1) \\
&= (8.314\times 273.2\times\ln 2)\text{J} \\
&= 1574\text{J}
\end{aligned}
$$

过程②：$W_2=0$

$$W=W_1+W_2=1574\text{J}$$

$$Q=\Delta U+W=(1255+1574)\text{J}=2829\text{J}$$

习题 20 见例题 1-15。

习题 21 试证明对任何物质来说：

(1) $C_p-C_V=\left[\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

(2) $C_p-C_V=\left[V-\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

解 (1) 令 $U=f(T,V)$

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

又 $$dH=dU+d(pV)$$

所以 $$dH=C_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+d(pV)$$

等式两边同除以$(dT)_p$：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

即 $$C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 同(1)法，或者根据 $C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$，$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$，得：

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V-V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

令 $H=f(T,p)$

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

两边同除以$(dT)_V$，再整理得：

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，代入 C_p-C_V 式：

$$C_p-C_V=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

习题 22 计算 1g N_2 在通常压力下由 600℃冷却到 20℃时所放出的热，所需数据自己查表。

解 查表得：

$$C_{p,m}(N_2)=(27.87+4.27\times10^{-3}T/K)\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

对上述等压过程：

$$Q_p=\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}dT$$
$$=\left[\frac{1}{28}\int_{873K}^{293K}(27.87+4.27\times10^{-3}T/K)dT\right]J$$

$=-629J$

习题 23 试求算 2mol 100℃、4×10^4Pa 的水蒸气变成 100℃及 $p^{\ominus}$ 的水时，此过程的 ΔU 和 ΔH。设水蒸气为理想气体，液态水的体积可忽略不计。已知水的摩尔汽化热为 $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 上述过程可分为下面两个过程：



$$\boxed{100℃, 4\times10^4\text{Pa}, H_2O(g)} \xrightarrow{①} \boxed{100℃, p^{\ominus}, H_2O(g)} \xrightarrow{②} \boxed{100℃, p^{\ominus}, H_2O(l)}$$

过程①是理想气体等温过程：

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 = 0$$

过程②是等温等压下可逆相变：

$$\Delta H_2 = -n\Delta_{vap}H_m^{\ominus} = -81.34\text{kJ}$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p^{\ominus}\Delta V = \Delta H_2 + 2RT$$

$$= -75.14\text{kJ}$$

所以

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -75.14\text{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -81.34\text{kJ}$$

习题 24 已知任何物质的

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta}TV$$

其中 α 为膨胀系数，β 为压缩系数。现已查得 25℃时液态水的定容热容 $C_{V,m}=75.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\alpha=2.1\times10^{-4}\text{K}^{-1}$，$\beta=4.44\times10^{-10}\text{Pa}^{-1}$，而水的 $V_m=18\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。试计算液态水在 25℃时的 $C_{p,m}$。

解 $C_{p,m}=\frac{\alpha^2}{\beta}TV_m + C_{V,m}$

$$=\left[\frac{(2.1\times10^{-4})^2}{4.44\times10^{-10}}\times298\times18\times10^{-6}+75.2\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=75.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 25 一物质在一定范围内的平均定压摩尔热容可定义为：

$$\overline{C}_{p,m}=\frac{Q_p}{n(T_2-T_1)}$$

其中 n 为物质的量。已知 NH_3 的

$$C_{p,m}=(33.64+2.93\times10^{-3}T/K+2.13\times10^{-5}(T/K)^2)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

试求算 NH_3 在 0℃～500℃之间的平均定压摩尔热容 $\overline{C}_{p,m}$。

解
$$Q_p=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}dT$$
$$=\left[n\int_{T_1}^{T_2}(33.64+2.93\times10^{-3}T/K+2.13\times10^{-5}(T/K)^2)dT\right]J$$
$$=n\left[33.64\times(500-0)+\frac{1}{2}\times2.93\times10^{-3}(773^2-273^2)+\frac{1}{3}\times2.13\times10^{-5}\times(773^3-273^3)\right]J$$
$$=(2.07\times10^4n)J$$
$$\overline{C}_{p,m}=\frac{Q_p}{n(T_2-T_1)}=\left(\frac{2.07\times10^4}{500}\right)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$=41.4J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

习题 26 已知 N_2 和 O_2 的定压摩尔热容与温度的关系式分别为：

$$C_{p,m}(N_2)=(27.87+4.27\times10^{-3}T/K)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$C_{p,m}(O_2)=\left(36.162+0.845\times10^{-3}T/K-4.310\times10^5\frac{1}{(T/K)^2}\right)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

试求空气的 $C_{p,m}$与温度的关系式应为如何。

解 空气的组成为 80%N_2 和 20%O_2(体积比)。

$$C_{p,m}(空气)=0.80C_{p,m}(N_2)+0.20C_{p,m}(O_2)$$

$$=[0.80\times(27.87+4.27\times10^{-3}T/K)+$$

$$0.21\times(36.162+0.845\times10^{-3}T/K-$$

$$4.310\times10^{5}(T/K)^{-2})]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=[29.53+3.585\times10^{-3}T/K-$$

$$8.62\times10^{4}(T/K)^{-2}]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

习题 27　1mol H_2 在 25℃、10^5Pa 下，经绝热可逆过程压缩到体积为 5dm^3，试求：(1)终态温度 T_2；(2)终态压力 p_2；(3)过程的 W、ΔU 和 ΔH。(H_2 可视作理想气体)

解　(1) $V_1=nRT_1/p_1=(1\times8.314\times298/10^5\times10^3)dm^3$

$$=24.8dm^3$$

根据 $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$：

$$T_2=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}T_1=\left[\left(\frac{24.8}{5}\right)^{\frac{7}{5}-1}\times298\right]K=565K$$

(2) $p_2=\dfrac{nRT_2}{V_2}=(8.314\times565/(5\times10^{-3}))Pa$

$$=9.40\times10^5Pa$$

(3) $W=-\Delta U=-nC_{V,m}(T_2-T_1)$

$$=\left[-\frac{5}{2}\times8.314\times(565-298)\right]J$$

$$=-5.55kJ$$

$$\Delta U=5.55kJ$$

$$\Delta H=\gamma\Delta U=\left(\frac{7}{5}\times5.55\right)kJ=7.77kJ$$

习题 28　25℃的空气从 10^6Pa 绝热可逆膨胀到 10^5Pa，如果做了 1.5×10^4J 的功，计算空气的物质的量。(假设空气为理想气体)

解　理想气体绝热可逆过程：

$$C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\frac{7}{2}R\ln\frac{T_2}{298\text{K}}=R\ln\frac{10^5}{10^6}$$

解得

$$T_2=154\text{K}$$

由

$$W=-\Delta U=-nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$$

解得

$$n=5.01\text{mol}$$

习题 29 某理想气体的 $C_{p,\text{m}}=35.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，(1) 当 2mol 此气体在 25℃、$1.5\times10^6$Pa 时，作绝热可逆膨胀到最后压力为 5×10^5Pa；(2) 当此气体在外压力恒定为 5×10^5Pa 时作绝热膨胀；试分别求算上述两过程终态的 T 和 V 及过程的 W、ΔU 和 ΔH。

解 (1) 理想气体绝热可逆膨胀

$$C_{p,\text{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$35.9\ln\frac{T_2}{298\text{K}}=8.314\ln\frac{5\times10^5}{1.5\times10^6}$$

解得

$$T_2=231\text{K}$$

$$V_2=\frac{nRT_2}{p_2}=(2\times8.314\times231/5\times10^5)\text{m}^3$$
$$=7.68\text{dm}^3$$

$$C_{V,\text{m}}=C_{p,\text{m}}-R=(35.90-8.314)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=27.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$W=-\Delta U=-nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)=3.697\text{kJ}$$

$$\Delta U=-3.697\text{kJ}$$

$$\Delta H=\frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}}\Delta U=-4.811\text{kJ}$$

(2) 绝热抗恒外压力膨胀

$$\Delta U=-W$$

$$nC_{V,m}(T_2-T_1)=-p(外)(V_2-V_1)=nR\left(T_1\frac{p_2}{p_1}-T_2\right)$$

$$T_2=\left(C_{V,m}+R\frac{p_2}{p_1}\right)T_1/C_{p,m}=252\text{K}$$

$$V_2=\frac{nRT_2}{p_2}=(2\times8.314\times252/(5\times10^5))\text{m}^3$$
$$=8.38\text{dm}^3$$

$$W=-\Delta U=-nC_{V,m}(T_2-T_1)=2.538\text{kJ}$$

$$\Delta U=-2.538\text{kJ}$$

$$\Delta H=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}\Delta U=-3.302\text{kJ}$$

习题 30 1mol 某双原子分子理想气体发生可逆膨胀：①从 2dm^3、10^6Pa 等温可逆膨胀到 $5\times10^5\text{Pa}$；②从 2dm^3、10^6Pa 绝热可逆膨胀到 $5\times10^5\text{Pa}$。

(1) 试求算过程①和②的 W、Q、ΔU 和 ΔH；

(2) 大致画出过程①和②在 p-V 图上的形状；

(3) 在 p-V 图上画出第三个过程将上述两过程相连，试问这第三个过程有何特点(是等容过程还是等压过程)？

解 (1) $T_1=p_1V_1/nR=(10^6\times2\times10^{-3}/8.314)\text{K}$
$=240.6\text{K}$

过程①为理想气体等温可逆膨胀：

$$\Delta U=\Delta H=0$$

$$Q=W=nRT_1\ln\frac{p_1}{p_2}$$
$$=\left(8.314\times240.6\times\ln\frac{10^6}{5\times10^5}\right)\text{J}$$
$$=1386\text{J}$$

过程②为理想气体绝热可逆膨胀：

$$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma}=T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma}$$

$$T_2=\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}T_1=\left[\left(\frac{10^6}{5\times10^5}\right)^{-\frac{2}{7}}\times240.6\right]\text{K}$$
$$=197.3\text{K}$$

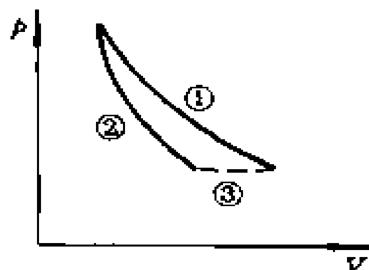
$$W=-\Delta U=-nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$=-\frac{5}{2}R(T_2-T_1)=900\text{J}$$

$$Q=0$$

$$\Delta U=-900\text{J}$$

$$\Delta H=\gamma\Delta U=-1260\text{J}$$



(2) 见右图。

(3) 过程③为等压过程。

习题 31 某高压容器所含的气体可能是 N_2 或是 Ar。今在 25℃时取出一些样品由 5dm³ 绝热可逆膨胀到 6dm³，发现温度下降了 21℃，试判断容器中为何气体？

解 $C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln\frac{V_1}{V_2}$

$$C_{V,m}=R\frac{\ln\frac{V_1}{V_2}}{\ln\frac{T_2}{T_1}}=R\frac{\ln\frac{5}{6}}{\ln\frac{277}{298}}=2.5R$$

所以该气体应为双原子分子理想气体，即为 N_2。

习题 32 在 573K 及 $0\sim6\times10^6$Pa 的范围内，N_2(g)的焦耳-汤姆孙系数可近似用下式表示：

$$\mu_{J\text{-}T}=[1.40\times10^{-7}-2.53\times10^{-14}(p/\text{Pa})]\text{K}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

假设此式与温度无关。N_2(g)自 6×10^6Pa 作节流膨胀到 2×10^6Pa，求温度变化。

解 $\mu_{J\text{-}T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

$$\Delta T=\int_{p_1}^{p_2}\mu_{J\text{-}T}\mathrm{d}p$$

$$=\int_{6\times10^6\text{Pa}}^{2\times10^6\text{Pa}}[1.40\times10^{-7}-2.53\times10^{-14}(p/\text{Pa})]\mathrm{d}p$$

$$=-0.16\text{K}$$

习题 33 见例题 1-14。

习题 34 假设 He 为理想气体。1mol He 由 2×10^5Pa、0℃变

到 10^5Pa、50℃，可经过两个不同的途径：(1)先等压加热，再等温可逆膨胀；(2)先等温可逆膨胀；再等压加热。试分别计算此两途径的 Q、W、ΔU 和 ΔH。计算的结果说明了什么问题？

解 (1) 先等压加热：

$$Q_1 = \Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= \left[\frac{5}{2} \times 8.314 \times (323 - 273)\right]\text{J} = 1039\text{J}$$

$$\Delta U_1 = \Delta H_1/\gamma = 1039 \times \frac{3}{5}\text{J} = 623.6\text{J}$$

$$W_1 = Q_1 - \Delta U_1 = 415.4\text{J}$$

后等温可逆膨胀：

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 = 0$$

$$Q_2 = W_2 = nRT_2 \ln \frac{p_1}{p_2} = 1861\text{J}$$

整个过程：

$$Q = Q_1 + Q_2 = 2900\text{J}$$

$$W = W_1 + W_2 = 2276\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 = 623.6\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 = 1039\text{J}$$

(2) 先等温可逆膨胀：

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 = 0$$

$$Q_1 = W_1 = nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= \left(8.314 \times 273 \ln \frac{2 \times 10^5}{10^5}\right)\text{J}$$

$$= 1573\text{J}$$

然后等压加热：

$$Q_2 = \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= \left[\frac{5}{2} \times 8.314 \times (323 - 273)\right]\text{J}$$

$$= 1039\text{J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2/\gamma = 623.6\text{J}$$

$$W_2 = Q_2 - \Delta U_2 = 415.4\text{J}$$

整个过程：

$$Q = Q_1 + Q_2 = (1573 + 1039)\text{J} = 2612\text{J}$$

$$W = W_1 + W_2 = (1573 + 415.4)\text{J} = 1988\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_2 = 623.6\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_2 = 1039\text{J}$$

结果说明，当始、终态相同时，状态函数的改变量也相等，与途径无关，而功和热与途径有关。

习题 35 将 115V、5A 的电流通过浸在 100℃、装在绝热筒中的水中的电加热器，电流通了 1h。试计算：(1)有多少水变成水蒸气？(2)将作出多少功？(3)以水和蒸气为系统，求 ΔU。已知水的汽化热为 $2259\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。

解 (1) 水吸收的热量：

$$Q = IEt = 2.07\times10^6\text{J}$$

则水变成水蒸气的质量为：$\dfrac{2.07\times10^6}{2259}\text{g} = 916\text{g}$

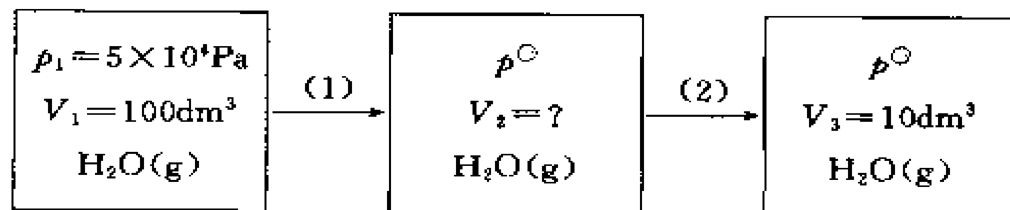
(2) $W = nRT = \left(\dfrac{916}{18}\times8.314\times373\right)\text{J}$

$= 1.58\times10^5\text{J}$

(3) $\Delta U = Q - W = 1.91\times10^6\text{J}$

习题 36 将 100℃、$5\times10^4\text{Pa}$ 的水蒸气 100dm^3 等温可逆压缩至标准压力(此时仍全为水蒸气)，并继续在 $p^\ominus$ 下压缩到体积为 10dm^3 时为止(此时已有一部分水蒸气凝结成水)。试计算此过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH。假设凝结成的水的体积可忽略不计，水蒸气可视为理想气体。

解 其变化过程为等温可逆压缩和等温等压相变：



$$V_2=\frac{p_1V_1}{p^{\ominus}}=\frac{5\times10^4\times100}{10^5}\text{dm}^3=49.35\text{dm}^3$$

凝结成水的物质的量：

$$n(\text{水})=\frac{(V_2-V_3)p^{\ominus}}{RT}=1.285\text{mol}$$

$$\Delta U_1=\Delta H_1=0$$

$$Q_1=W_1=p_1V_1\ln\frac{p_2}{p^{\ominus}}=-3.53\times10^3\text{J}$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_2=n\ (\text{水})\times(-\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus})$$
$$=(-1.285\times40.67)\text{kJ}$$
$$=-5.23\times10^4\text{J}$$

$$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=\Delta U_2=\Delta H_2+n\ (\text{水})RT$$
$$=(-5.23\times10^4+3.98\times10^3)\text{J}$$
$$=-4.83\times10^4\text{J}$$

$$Q=Q_1+Q_2=Q_1+\Delta H_2$$
$$=(-3.53\times10^3-5.23\times10^4)\text{J}$$
$$=-5.58\times10^4\text{J}$$

$$W=Q-\Delta U=(-5.58\times10^4+4.83\times10^4)\text{J}$$
$$=-7.53\times10^3\text{J}$$

习题 37 将一小块冰投入过冷到-5℃的 100g 水中，使过冷水有一部分凝结成冰，同时使温度回升到 0℃。由于此过程进行得较快，系统与环境间来不及热交换，可近似看作一绝热过程。试计算此过程中析出的冰的质量。已知冰的熔化热为 $333.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$；0℃到$-5$℃之间水的热容为 $4.314\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

解 设析出冰的质量为 m，等压绝热时，$\Delta H=0$。

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2$$
$$=m(\text{水})C(\text{水})(T_2-T_1)+(-\Delta_{\text{fus}}H)m=0$$

$$333.5m=100\times4.314\times(0+5)\text{g}$$

$$m=6.5\text{g}$$

习题 38 假设下列所有反应物和产物均为 25℃下的正常状

态，问哪一个反应的 ΔH 和 ΔU 有较大差别，并指出哪个反应的 ΔH 大于 ΔU，哪个反应的 ΔH 小于 ΔU。

(1) 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)的完全燃烧；

(2) 萘被氧气完全氧化成苯二甲酸[$C_6H_4(COOH)_2$]；

(3) 乙醇的完全燃烧；

(4) PbS 与 O_2 完全燃烧，氧化成 PbO 和 SO_2。

解 (1) $C_{12}H_{22}O_{11}(s)+12O_2(g)=12CO_2(g)+11H_2O(l)$，$\Delta n=0, \Delta U=\Delta H$；

(2) $C_{10}H_8(s)+\frac{9}{2}O_2(g)=C_6H_4(COOH)_2(s)+2CO_2(g)+H_2O(l)$，$\Delta n=-2.5, \Delta U>\Delta H$；

(3) $C_2H_5OH(l)+3O_2(g)=2CO_2(g)+3H_2O(l)$，$\Delta n=-1$，$\Delta U>\Delta H$；

(4) $PbS(s)+\frac{3}{2}O_2(g)=PbO(s)+SO_2(g)$，$\Delta n=-0.5, \Delta U>\Delta H$。

习题 39 已知下列反应在 25℃时的热效应为：

(1) $Na(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=NaCl(s)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}=-411.0 kJ \cdot mol^{-1}$

(2) $H_2(g)+S(s)+2O_2(g)=H_2SO_4(l)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}=-800.8 kJ \cdot mol^{-1}$

(3) $2Na(s)+S(s)+2O_2(g)=NaSO_4(s)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}=-1382.8 kJ \cdot mol^{-1}$

(4) $\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(g)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}=-92.30 kJ \cdot mol^{-1}$

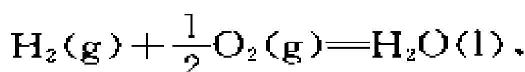
计算反应 $2NaCl(s)+H_2SO_4(l)=Na_2SO_4(s)+2HCl(g)$ 在 25℃时的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r U_m^{\ominus}$。

解 $\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}(3)+2\Delta_r H_m^{\ominus}(4)-2\Delta_r H_m^{\ominus}(1)-\Delta_r H_m^{\ominus}(2)$

$=55.4 kJ \cdot mol^{-1}$

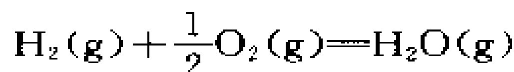
$$\Delta_r U_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - RT\Delta n(g) = \Delta_r H_m^{\ominus} - 2RT$$
$$= 50.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 40　已知反应：



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l),$$
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -285.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

水的汽化热为 $2.445\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$，计算反应：



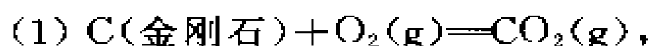
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$$

的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})$。

解　$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = \Delta_r H_m^{\ominus}(H_2O, l) + \Delta_{vap} H_m^{\ominus}$

$$= (-285.9 + 18\times 2.445)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -241.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 41　已知反应：



(1) $C(\text{金刚石}) + O_2(g) = CO_2(g)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -395.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(2) $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

求 $C(\text{石墨}) = C(\text{金刚石})$ 的 $\Delta_{trs} H_m^{\ominus}(298\text{K})$。

解　$\Delta_{trs} H_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus}(2) - \Delta_r H_m^{\ominus}(1) = 1.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 42　利用下列数据计算 HCl(g) 的生成热：



(1) $NH_3(aq,\infty) + HCl(aq,\infty) = NH_4Cl(aq,\infty)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -50.21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(2) $NH_3(g) + H_2O(l) = NH_3(aq,\infty)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -35.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



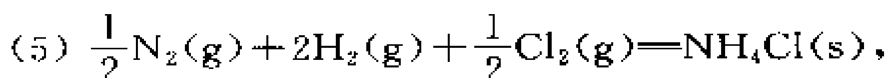
(3) $HCl(g) + H_2O(l) = HCl(aq,\infty)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = -73.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



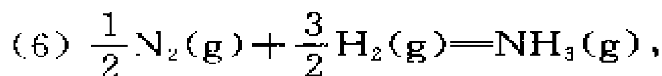
(4) $NH_4Cl(s) + H_2O(l) = NH_4Cl(aq,\infty)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = 16.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(5) $\frac{1}{2}N_2(g)+2H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=NH_4Cl(s)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-313.8kJ\cdot mol^{-1}$



(6) $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=NH_3(g)$,

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-46.02kJ\cdot mol^{-1}$

解 $\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, g)=\Delta_r H_m^{\ominus}(5)+\Delta_r H_m^{\ominus}(4)-\Delta_r H_m^{\ominus}(6)-\Delta_r H_m^{\ominus}(1)-\Delta_r H_m^{\ominus}(2)-\Delta_r H_m^{\ominus}(3)$

$=-92.5kJ\cdot mol^{-1}$

习题 43 略。

习题 44 略。

习题 45 已知 $C_2H_5OH(l)$在 25℃的燃烧热为 $-1367kJ\cdot mol^{-1}$，试用 $CO_2(g)$和 $H_2O(l)$在 25℃时的生成热，计算 $C_2H_5OH(l)$在 25℃时的生成热。

解 查表得：$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g)=-393.514kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l)=-285.84kJ\cdot mol^{-1}$。



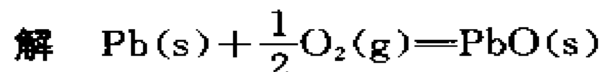
$C_2H_5OH(l)+3O_2(g)=2CO_2(g)+3H_2O(l)$

$\Delta_c H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l)=2\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g)+3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l)-\Delta_f H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l)$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l)=2\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2)+3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l)-\Delta_c H_m^{\ominus}(C_2H_5OH, l)$

$=-275.4kJ\cdot mol^{-1}$

习题 46 已知 $PbO(s)$在 18℃的生成热为 $-219.5kJ\cdot mol^{-1}$，在 18℃～200℃之间，$Pb(s)$、$O_2(g)$及 $PbO_2(s)$的平均热容各为 0.134、0.900 和 $0.218J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$。试计算 $PbO(s)$在 200℃时的生成热。



解 $Pb(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=PbO(s)$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(T_2)=\Delta_f H_m^{\ominus}(T_1)+\Delta C_p(T_2-T_1)$

$=\Big[-219.5+\Big(0.218\times 223-0.134\times 207-$

$\left.\left.\frac{1}{2}\times 0.900\times 32\right)\times 10^{-3}\times 182\right]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$=-218\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 47 已知反应 $CO_2(g)+C(石墨)═2CO_2(g)$ 在 20℃时的反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}(293K)=1.732\times 10^5 J\cdot mol^{-1}$。求该反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}=f(T)$ 关系式，所需数据自行查表。

解 查得：

$C_{p,m}(CO_2,g)=(28.66+35.702\times 10^{-3}T/K)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(C,石墨)=[17.15+4.27\times 10^{-3}T/K-8.79\times 10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(CO,g)=[26.5366+7.6831\times 10^{-3}T/K-0.46\times 10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta C_{p,m}=2C_{p,m}(CO,g)-C_{p,m}(石墨)-C_{p,m}(CO_2,g)$
$=[7.2632-24.6058\times 10^{-3}T/K+7.87\times 10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_m^{\ominus}(293K)+\int_{293K}^{T}\Delta C_p dT$
$=[1.748\times 10^5+7.26T/K-12.30\times 10^{-3}(T/K)^2-7.87\times 10^5 K/T]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

习题 48 反应 $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)═CO(g)$ 是放热反应，反应 $C(s)+H_2O(g)═CO(g)+H_2(g)$ 是吸热反应，所以只要 $H_2O(g)$ 和 $O_2(g)$ 的比例恰当，则将 H_2O 和 O_2 的气体混合物通过赤热的焦炭时，可以保持温度恒定。假定上述反应是完全的，进入反应的气体已经预热到 1000℃，出来的气体亦是 1000℃。试求算欲使焦炭保持 1000℃时 $H_2O(g)$ 和 $O_2(g)$ 的比例。其他所需数据可查表。

解 查得 298K 时 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CO,g)=-1.105\times 10^5 J\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)=-241.83kJ\cdot mol^{-1}$。

$C_{p,m}(O_2,g)=[36.162+0.845\times 10^{-3}T/K-$

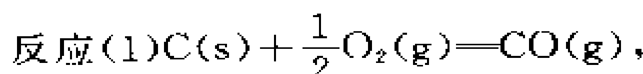
$4.310\times10^{5}(\mathrm{K}/T)^{2}]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$C_{p,m}(\mathrm{C,s})=[17.15+4.27\times10^{-3}T/\mathrm{K}-$
$8.79\times10^{5}(\mathrm{K}/T)^{2}]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$C_{p,m}(\mathrm{CO,g})=[26.54+7.68\times10^{-3}T/\mathrm{K}-$
$0.46\times10^{5}(\mathrm{K}/T)^{2}]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

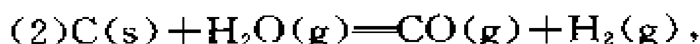
$C_{p,m}(\mathrm{H_2,g})=[29.07-0.8364\times10^{-3}T/\mathrm{K}+$
$2.012\times10^{-6}(\mathrm{K}/T)^{2}]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$C_{p,m}(\mathrm{H_2O,g})=[30.0+10.71\times10^{-3}T/\mathrm{K}+$
$0.33\times10^{5}(\mathrm{K}/T)^{2}]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$



反应(1)$\mathrm{C(s)}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}=\mathrm{CO(g)}$，

$\Delta H_1(298\mathrm{K})=-1.105\times10^{5}\mathrm{J}$



(2)$\mathrm{C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)}$，

$\Delta H_2(298\mathrm{K})=1.313\times10^{5}\mathrm{J}$

对反应(1)，$\Delta a=-8.691$，$\Delta b=2.99\times10^{-3}$，$\Delta c'=10.49\times10^{5}$。

$$\Delta H_1(1273\mathrm{K})=\Delta H_1(298\mathrm{K})+\Delta a(T_2-T_1)+\frac{\Delta b}{2}(T_2^2-T_1^2)-\Delta c'\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$
$$=-1.14\times10^{5}\mathrm{J}$$

对反应(2)，$\Delta a=8.45$，$\Delta b=-8.13$，$\Delta c'=8.0\times10^{5}$。

$$\Delta H_2(1273\mathrm{K})=\Delta H_2(298\mathrm{K})+\Delta a(T_2-T_1)+\frac{\Delta b}{2}(T_2^2-T_1^2)-\Delta c'\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$
$$=1.35\times10^{5}\mathrm{J}$$

欲保持炉温：$n(\mathrm{H_2O}):n(\mathrm{O_2})=\Delta H_2:2\Delta H_1=1.0:1.7$

习题 49 试计算在25℃、$p^{\ominus}$下，1mol液态水蒸发成水蒸气的汽化热。已知100℃、$p^{\ominus}$下液态水的汽化热为$2259\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，在此温度区间内，水和水蒸气的平均定压摩尔热容分别为75.3及33.2 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

解 $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298K)$

$$=\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(373K)+\int_{373K}^{298K}\Delta C_p dT$$

$$=[2259\times18-(33.2-75.3)\times75]J\cdot mol^{-1}$$

$$=43.8kJ\cdot mol^{-1}$$

习题 50 已知 $H_2(g)+I_2(s)=2HI(g)$ 在 18℃时 $\Delta_r H_m^{\ominus}=49.45kJ\cdot mol^{-1}$；$I_2(s)$的熔点是 113.5℃，熔化热为 $1.674\times10^4J\cdot mol^{-1}$，$I_2(l)$的沸点是 184.3℃，其汽化热为 $4.268\times10^4J\cdot mol^{-1}$；$I_2(s)$、$I_2(l)$及 $I_2(g)$的平均定压摩尔热容分别为 55.65、62.67 及 $36.86J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。试计算反应 $H_2(g)+I_2(g)=2HI(g)$在 200℃时的定压反应热。

解 查得：$\overline{C}_{p,m}(H_2,g)=28.84J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\overline{C}_{p,m}(HI,g)=29.16J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(473K)=\Delta_r H_m^{\ominus}(291K)+[2\overline{C}_{p,m}(HI)-\overline{C}_{p,m}(H_2)]\times(T_2-T_1)-[\overline{C}_{p,m}(I_2,s)(T_f-T_1)+\overline{C}_{p,m}(I_2,l)(T_b-T_f)+\overline{C}_{p,m}(I_2,g)\times(T_2-T_b)+\Delta_{fus}H_m+\Delta_{vap}H_m]$$

$$=-1.49\times10^4J\cdot mol^{-1}$$

习题 51 在 25℃时，甲烷的燃烧热为 $-890.4kJ\cdot mol^{-1}$，液态水的汽化热为 $44.02kJ\cdot mol^{-1}$。设空气中 O_2 与 N_2 的物质的量之比为 1∶4。试计算甲烷与理论量的空气混合燃烧时所能达到的最高温度。计算时，假设燃烧所放出的热全部用来提高产物的温度，不必考虑产物的解离。

解 $CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(l)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-890.4kJ\cdot mol^{-1}$



$H_2O(l)=H_2O(g)$，

$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}=44.02kJ\cdot mol^{-1}$

所以



$CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(g)$，

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = -802.4kJ \cdot mol^{-1}$

热全部用来提高产物的温度，$-\Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = \Delta H$(升温)。

查表得：

$C_{p,m}(CO_2) = (28.66 + 35.702 \times 10^{-3} T/K) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(H_2O, g) = [30.00 + 10.71 \times 10^{-3} T/K + 0.33 \times 10^5 (K/T)^2] J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(N_2) = (27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T/K) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\Sigma a = 311.62$，$\Sigma b = 91.28 \times 10^{-3}$，$\Sigma c' = 0.66 \times 10^5$(略去)

$$\Delta H(\text{升温}) = \int_{298K}^{T} \Sigma C_p dT$$

$$= \int_{298K}^{T} [C_{p,m}(CO_2) + 2C_{p,m}(H_2O, g) + 8C_{p,m}(N_2)] dT$$

$$-\Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = \int_{298K}^{T} \left[\Sigma a + \frac{1}{2}(\Sigma b) T\right] dT$$

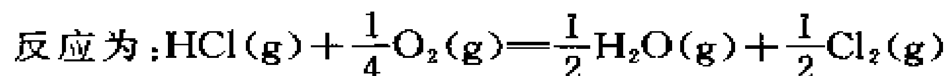
$45.64 \times 10^{-3} (T/K)^2 + 311.62 T/K - 8.993 \times 10^5 = 0$

$T = 2186K$

习题 52 见例题 1-19。

习题 53 某工厂中生产氯气的方法如下：将比例为 1∶2 的 18℃的 O_2 和 HCl 混合气体连续地通过一个 386℃的催化塔。如果气体混合物通得很慢，在塔中几乎可达成平衡，即有 80%的 HCl 转化成 Cl_2 和 $H_2O(g)$。试求算欲使催化塔温度保持不变，则每通过 1mol HCl 时，需从系统取出多少热？

解 设原料气为 1mol HCl(g)和 0.5mol $O_2(g)$。



反应为：$HCl(g) + \frac{1}{4}O_2(g) = \frac{1}{2}H_2O(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$

查得：$C_{p,m}(HCl, g) = [26.53 + 4.60 \times 10^{-3} T/K + 1.09 \times 10^5 (K/T)^2] J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(Cl_2, g) = [36.90 + 0.25 \times 10^{-3} T/K - 2.845 \times 10^5 (K/T)^2] J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$C_{p,m}(O_2, g) = [36.162 + 0.845 \times 10^{-3} T/K - 4.310 \times$

$10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$$C_{p,m}(H_2O,g)=[30.00+10.71\times10^{-3}T/K+0.33\times 10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

298K 时：$\Delta_f H_m^\ominus(HCl,g)=-92.312\times10^3 J\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)=-241.827\times10^3 J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K)=\frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)-\Delta_f H_m^\ominus(HCl,g)=-28.60kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta C_p=\frac{1}{2}C_{p,m}(Cl_2)+\frac{1}{2}C_{p,m}(H_2O,g)-C_{p,m}(HCl)-\frac{1}{4}C_{p,m}(O_2)$$

$$=[-2.12+0.669\times10^{-3}T/K-1.27\times 10^5(K/T)^2]J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(659K)=\Delta_r H_m^\ominus(298K)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p dT=-29.48kJ\cdot mol^{-1}$$

用于原料气升温的热：

$$\Delta H(升温)=\int_{291K}^{659K}\left[C_{p,m}(HCl)+\frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)\right]dT$$

$$=\int_{291K}^{659K}[44.611+5.02\times10^{-3}T/K-1.065\times10^5(K/T)^2]dT$$

$$=17.09kJ$$

由于转化率为 80%，所以每通入 1mol HCl 的总热效应为：

$$\Delta H=\Delta_r H_m^\ominus(659K)\times80\%+\Delta H(升温)=-6.49kJ$$

即需取走热 6.5kJ。

习题 54 见例题 1-20。

1.4 思考题解答

1. 在标准压力和 100℃下，1mol 水等温蒸发为蒸汽。假设蒸

汽为理想气体。因为这一过程中系统的温度不变，所以，$\Delta U=0$，$Q_p=\int C_p\mathrm{d}T=0$。这一结论对否？为什么？

解 这一结论不对，因为① 等温过程的 $\Delta U=0$，只适用于理想气体的简单状态变化，不能用于相变过程。

② $Q_p=\int C_p\mathrm{d}T=0$ 也不能用于相变过程。在可逆相变过程中，$\Delta U_m=\Delta_{vap}H_m-RT$，$Q_p=\Delta_{vap}H_m$。

2. 一气体从某一状态出发，经绝热可逆压缩或等温可逆压缩到一固定的体积，哪一种压缩过程所需的功大？为什么？如果是膨胀，情况又将如何？

解 绝热可逆压缩过程所需的功大。因为绝热压缩时，所得的功全部变成系统的内能，温度升高，而等温过程的温度不变，当达到相同的终态体积时，绝热可逆压缩过程的终态压力比等温可逆压缩过程的终态压力大，所以绝热可逆压缩过程所需的功大。同理在膨胀时，等温可逆膨胀过程作的功大。

3. 见例题 1-4。

4. 试证明理想气体绝热过程的功可用下式表示：

$$W=(p_1V_1-p_2V_2)/(\gamma-1)$$

其中，$\gamma=C_p/C_V$。

解 绝热过程，$Q=0$。

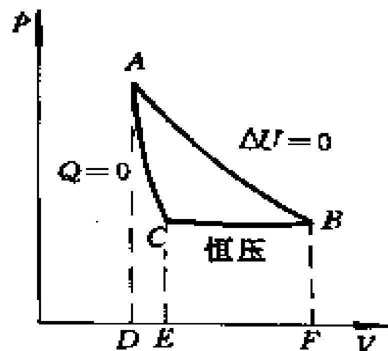
$$W=-\Delta U=-C_V(T_2-T_1)=C_V(p_1V_1-p_2V_2)/nR$$

$$W=C_V(p_1V_1-p_2V_2)/(C_p-C_V)$$

$$W=(p_1V_1-p_2V_2)/(\gamma-1)$$

5. 见例题 1-6。

6. 设一气体经过如图中 $A\to B\to C\to A$ 的循环过程，应如何在图上表示如下的量：



(1) 系统净作的功；

(2) $B\to C$ 过程的 ΔU；

(3) $B \rightarrow C$ 过程的 Q。

解 (1) 系统净作的功为曲边三角形 ABC 的面积 S_{ABC}。

(2) $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ 的循环过程，$\Delta U = 0$，所以：

$$\Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow A} = 0$$

又 $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$，所以：

$$\Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow A} = 0$$

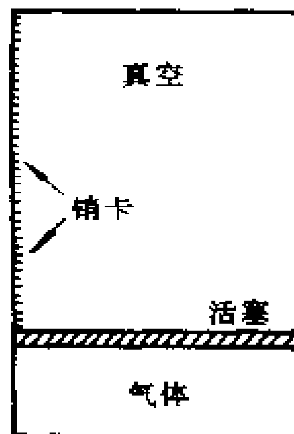
$$\Delta U_{B \rightarrow C} = -\Delta U_{C \rightarrow A} = W_{C \rightarrow A} = S_{ACED}\text{（内能减少）}$$

(3) $\Delta U_{B \rightarrow C} = S_{ACED} = Q_{B \rightarrow C} - W_{B \rightarrow C}$

$$Q_{B \rightarrow C} = S_{ACED} + S_{CBFE} = S_{ACBFD}\text{（放热）}$$

7. 见例题 1-3。

8. 如图所示，有一个气缸，带有无质量、无摩擦的理想活塞。缸内装有气体，塞上为真空。气缸的筒壁内侧装有极多个排列得几乎无限紧密的销卡。设法自下而上地逐个拔除销卡时，活塞将几乎无限缓慢地上移，气体将几乎无限缓慢地膨胀。试问这一过程是不是可逆过程？为什么？



解 不是可逆过程。该过程虽然无限缓慢，但过程的推动力和阻力（阻力始终为零）并不相差无限小，实际上 $W=0$，若将系统恢复原状，环境必须作功，即有永久性的变化。

9. 认为在指定温度和标准压力下，各不同元素的稳定单质其焓的绝对量值都相等，这是有道理的吗？为什么将它们全部规定为零是可行的呢？

解 没有道理。但同一反应中，无论是反应物还是产物均可解离为相同的单质，在热力学计算中，此单质的焓值可以消去，所以将它们全部规定为零是可行的。

10. 原子蜕变反应及热核反应能不能用“产物生成热之总和

减去反应物生成热之总和”来求得热效应？为什么？

解 不能。因为原子蜕变反应及热核反应发生在原子内部，与涉及到化学键断裂的生成热无关。

第二章 热力学第二定律

2.1 内 容 提 要

2.1.1 卡诺定理

工作在两个给定温度的热源之间的任何热机，其热机效率 η 不可能超过卡诺热机的效率 η_c。设热机从高温热源 T_2 吸收了 Q_2 的热量，对外作了 W 的功，在低温热源 T_1 放出了 $|Q_1|$ 的热量，则：

$$\eta=\frac{W}{Q_2}=\frac{Q_1+Q_2}{Q_2}\leqslant\frac{T_2-T_1}{T_2}=\eta_c \tag{2-1}$$

上式表明，卡诺热机的效率只取决于两个给定热源的温度，而与工作物质无关。

卡诺热机逆转，便可得理想化的致冷机，其冷冻系数：

$$\beta=\frac{Q_1}{-W}=\frac{Q_1}{-(Q_1+Q_2)}\leqslant\frac{T_1}{T_2-T_1} \tag{2-2}$$

2.1.2 热力学第二定律

热力学第二定律有两种表述方式：

(1) 开尔文(Kelvin)说法："不可能从单一热源吸热使其完全变成功而不留下任何其他变化。"亦可简单地说："第二类永动机不可能造成。"

(2) 克劳修斯(Clausius)说法："不可能将热从低温物体传向高温物体而不留下任何其他变化。"

2.1.3 热力学第二定律的数学表达式——克劳修斯不等式：

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T} \quad 或 \quad \Delta S \geqslant \Sigma \frac{\delta Q}{T} \tag{2-3}$$

熵是系统的状态函数，是容量性质，其改变量只决定于系统变化的始、终态，而与变化途径无关。

克劳修斯不等式用于绝热系统（或孤立系统）时：

$$dS \geqslant 0 \quad 或 \quad \Delta S \geqslant 0 \tag{2-4}$$

此式称为熵增加原理。

2.1.4 热力学第三定律与标准摩尔熵

热力学第三定律指出："在绝对零度时，任何纯物质的完美晶体的熵值都等于零。"

根据热力学第三定律，就可求算任何纯物质在某温度时的熵值，这种熵值是相对于 0K 而言的，通常称为规定熵，在 298K 及 $p^{\ominus}$下的摩尔熵值称为标准摩尔熵。

2.1.5 熵变的计算

不管实际过程可逆与否，封闭系统的熵变都用下式求算：

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad 或 \quad \Delta S = \frac{Q_r}{T} \tag{2-5}$$

等式右边为可逆过程的热温商。

在各种不同的状态变化中，求算熵变的重要公式有：

(1)简单状态变化：组成一定的单相密闭系统，在（无相变，无化学变化）简单状态变化中，系统的熵变只决定于始、终态：

$$dS = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{2-6a}$$

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \tag{2-6b}$$

$$dS=\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp+\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \qquad (2\text{-}6c)$$

若物质的量为 n 的理想气体，假定 $C_{p,m}$、$C_{V,m}$ 均为常数，将理想气体状态方程代入上式后积分可得：

$$\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}-nR\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad (2\text{-}7a)$$

$$\Delta S=nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2\text{-}7b)$$

$$\Delta S=nC_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1}+nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (2\text{-}7c)$$

（2）相变化：相变过程一般均在等温等压下进行，在可逆相变中，由于 $Q_r=Q_p=\Delta H$，所以：

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}\text{（可逆相变）} \qquad (2\text{-}8)$$

但在不可逆相变中，由于 $Q_r\neq\Delta H$，所以 ΔS 的计算不能直接套用(2-8)式，必须利用已知的可逆相变过程，将不可逆相变设计成可逆过程。

（3）热传导：热传导可分为等温热传导和变温热传导。

等温热传导即温度分别恒定的两个热源之间的热传导过程。这过程的总熵变：

$$\Delta S=Q\left(\frac{1}{T(\text{低})}-\frac{1}{T(\text{高})}\right) \qquad (2\text{-}9)$$

式中 Q 为从高温热源传递到低温热源的热。

变温热传导即两个温度不同的有限物体相接触，最后达到热平衡的过程。这类过程的特点是两物体始态温度不同，而终态温度相同。终态温度为：

$$T=\frac{C_1T_1+C_2T_2}{C_1+C_2} \qquad (2\text{-}10)$$

注意上式中的热容不仅与两物体的物质的量有关，还有等容或等

压条件之分。

系统的总熵变为：

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=C_1\ln\frac{T}{T_1}+C_2\ln\frac{T}{T_2} \tag{2-11}$$

注意，若热传导过程中伴随有相变的话，就不能直接套用上式。

(4) 理想气体混合：在等温等压条件下，不同理想气体 A 和 B 的混合过程的熵变：

$$\Delta S=-R(n_A\ln x_A+n_B\ln x_B) \tag{2-12}$$

(5) 化学反应：由于熵是状态函数，所以，通常情况下，等温等压下化学反应的熵变可利用标准熵来求算：

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\Sigma\nu_i S_{m,i}^{\ominus}(\text{产物})-\Sigma\nu_j S_{m,j}^{\ominus}(\text{反应物}) \tag{2-13}$$

(6) 由一温度的 ΔS_1 求另一温度的 ΔS_2：根据熵与温度的关系：

$$S_m^{\ominus}(T)=S_m^{\ominus}(T_1)+\int_{T_1}^{T}\frac{C_{p,m}}{T}dT \tag{2-14}$$

可得

$$\Delta S_2(T)=\Delta S_1(T_1)+\int_{T_1}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT \tag{2-15}$$

该式适用于相变化和化学变化。如果 C_p 是温度的函数，应先将 $\Delta C_p=f(T)$ 的函数关系代入上式，然后再积分。

2.1.6 亥姆霍兹(Helmholtz)自由能 A 和吉布斯(Gibbs)自由能 G

$$A \overset{\text{def}}{=\!=} U-TS \tag{2-16}$$

$$G \overset{\text{def}}{=\!=} H-TS \tag{2-17}$$

A 和 G 都是系统的状态函数，是容量性质。

2.1.7 热力学判据

(1) 熵判据

$$\Delta S \geqslant \Sigma \frac{\delta Q}{T} \tag{2-18}$$

$$(\Delta S)_{U,V} \geqslant 0 \quad （熵增加原理） \tag{2-19}$$

(2) 亥姆霍兹自由能判据

$$-(\Delta A)_T \geqslant W \quad （最大功原理） \tag{2-20}$$

$$-(\Delta A)_{T,V} \geqslant W' \tag{2-21}$$

(3) 吉布斯自由能判据

$$-(\Delta G)_{T,p} \geqslant W' \quad （最大有效功原理） \tag{2-22}$$

其中，“＞”表示不可逆过程，“＝”表示可逆过程，“＜”表示不可能发生的过程。

2.1.8 ΔA 和ΔG 的计算

(1) 等温条件下的简单状态变化：

$$(\Delta A)_T = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{2-23}$$

$$(\Delta G)_T = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p \tag{2-24}$$

(2) 根据最大功和最大有效功原理：

$$(\Delta A)_T = -W_r \tag{2-25}$$

$$(\Delta A)_{T,V} = -W_r' \tag{2-26}$$

$$(\Delta G)_{T,p} = -W_r' \tag{2-27}$$

注意，W_r和 W_r' 均指可逆过程功或有效功。

(3) 根据定义式，在等温条件下的任何过程：

$$(\Delta A)_T = \Delta U - T\Delta S \tag{2-28}$$

$$(\Delta G)_T = \Delta H - T\Delta S \tag{2-29}$$

(4) 吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)公式：

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T \tag{2-30}$$

该式适用于等压条件下的相变和化学变化过程，由 T_1 下的 ΔG_1 求算 T_2 下的 ΔG_2。式中 ΔH 若与温度有关，应先导出 $\Delta H = f(T)$ 的函数关系，代入上式，然后再积分。

(5) 由热力学关系还可导出：

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = -\Delta S,$$

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} - \Delta S\mathrm{d}T \tag{2-31}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial p}\right]_T = \Delta V, \Delta G(p_2) - \Delta G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2}\Delta V\mathrm{d}p \tag{2-32}$$

以上两式适用于相变化和化学变化过程，由一条件下的 ΔG_1 求算另一条件下的 ΔG_2。

2.1.9 热力学关系

(1) 热力学基本公式：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{2-33a}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{2-33b}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{2-33c}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{2-33d}$$

(2) 对应函数关系式：

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{2-34a}$$

$$-p=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{2-34b}$$

$$V=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{2-34c}$$

$$-S=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{2-34d}$$

(3) Maxwell 关系式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{2-35a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{2-35b}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2-35c}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-35d}$$

以上三组关系式统称为热力学函数之间的基本关系式。适用于只作体积功的条件下，组成一定的单相密闭系统的任何过程(即双变量系统)。

2.1.10 热力学关系的应用

热力学关系的应用十分广泛。例如推导状态方程(即建立状态函数之间的相互关系)；导出实用性公式，以便求算变化过程中状态函数的改变量；用容易直接测量的 p、T、V、C_V、C_p 及其偏微商表示出各种难以直接测量的热力学函数等。

2.2 例题分析

例题2-1 判断下列各题说法或结论是否正确，并说明原因。

(1) 不可逆过程一定是自发的，自发过程一定是不可逆的；

(2) 功可以全部变成热，但热一定不能全部转化为功；

(3) 自然界中存在温度降低，但熵值增加的过程；

(4) 熵值不可能为负值；

(5) 系统达平衡时熵值最大，自由能最小；

(6) 不可逆过程的熵不会减少；

(7) 在绝热系统中，发生一个从状态 A →B 的不可逆过程，不论用什么方法，系统再也回不到原来状态了；

(8) 可逆热机的效率最高，在其他条件相同的情况下，假设由可逆热机牵引火车，其速度将最慢；

(9) 某一化学反应的热效应被反应温度 T 除，即得此反应的 $\Delta_r S_m$；

(10) 在等压下用酒精灯加热某物质，该物质的 ΔS 为 $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \mathrm{d}T}{T}$。

解 (1) 不正确。自发过程一定是不可逆的，但不可逆过程不一定是自发的。例如理想气体的等外压压缩就不是自发过程，但是不可逆过程。

(2) 不正确。功可以自发地全部变为热，热亦可全部转化为功，但定会引起其他变化。例如，理想气体等温膨胀时，$\Delta T=0$；$\Delta U=0$，$Q=W$，热全部转化为功，但系统的体积变大了，压力变小了。

(3) 正确。熵值不仅与温度一个变量有关，还与其他状态性质如体积、压力有关。如双变量系统，则 $S=f(T,V)$ 或 $S=f(T,p)$。系统经过某一变化后，熵值的改变将取决于这些因素变化的综合效应。本题的一个典型例子是系统的绝热膨胀。

(4) 正确。根据玻耳兹曼定理 $S=k\ln\Omega$，Ω(热力学概率)一定大于或等于1，故 $S\geqslant 0$。

(5) 不正确。绝热系统或隔离系统达平衡时熵最大；等温等压不作非体积功的条件下，系统达平衡时自由能最小。本题说法忽略了前提条件。

(6) 不正确。该说法仅对绝热系统或孤立系统是正确的。本题说法忽略了前提条件。

(7) 正确。在绝热系统中发生一个不可逆过程，从 A →B，$\Delta S>0$，即 $S_B>S_A$，仍在绝热系统中，从 B 出发，无论经过什么过程，系统的熵值有增无减，所以永远回不到原来状态。

(8) 正确。可逆热机的效率是指热转换为功的效率，而不是运行速率。可逆过程的特点之一就是推动力无限小，变化无限缓慢。

(9) 不正确。化学反应的 $\Delta_r H_m=Q_p\neq Q_r$，而 $\Delta S=Q_r/T$，所以 $\Delta_r S_m\neq\Delta_r H_m/T$。如果该反应的$(\Delta_r G_m)_{T,p}=0$，则该式成立。

(10) 不正确。当该物质在升温过程中无相变化，则该式成立，否则不能用。

例题2-2 试指出在下述各过程中，系统的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 何者为零。(《物理化学简明教程》第二章思考题13)

(1) 非理想气体卡诺循环；

(2) H_2和 O_2在绝热定容容器中反应生成水；

(3) 实际气体节流膨胀；

(4) 液态水在100℃及标准压力下蒸发成水蒸气。

解 (1) 全为零。任何物质经一可逆循环后回到始态，其状态函数的改变量都为零，这与系统是否是理想气体无关。

(2) 由于绝热定容，所以 $Q=0$，$W=0$，则 $\Delta U=0$。

根据绝热系统的熵增加原理，所以 $\Delta S>0$。

燃烧反应为放热反应，在绝热条件下，系统温度必定升高，根据定义式 $\Delta A=\Delta U-\Delta TS=-\Delta TS$，熵增加、温度升高，所以 $\Delta A<0$。

虽然系统温度升高，但反应后系统的物质的量减少，根据定义式 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=V\Delta p$，式中的 Δp 不能确定，所以 ΔH 不能确定（若系统换成 $H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$，则 $\Delta H>0$）。

$\Delta G=\Delta H-\Delta TS$，由于 ΔH 不能确定，所以 ΔG 也不能确定。

(3) 节流膨胀的特征是绝热和等焓，所以 $\Delta H=0$。

根据绝热系统的熵增加原理，所以 $\Delta S>0$。或根据热力学公式：

$$dH=TdS+Vdp=0\text{（节流膨胀）}$$

$$\Delta S=-\int_{p_1}^{p_2}\frac{V}{T}dp$$

其中，$V>0$，$T>0$，$dp<0$，所以 $\Delta S>0$。

$\Delta G=\Delta H-\Delta TS=-\Delta TS$。因不能确定该实际气体在节流膨胀过程中温度是升高还是降低，所以 ΔG 不能确定（若是 H_2，其 $\mu_{J\text{-}T}<0$，温度升高，则 $\Delta G<0$）。

$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=-\Delta(pV)$，$\Delta A=\Delta U-\Delta TS$，因为不能确定 $\Delta(pV)$ 的大小，所以 ΔU 不能确定，则 ΔA 亦不能确定。

(4)在100℃、$p^{\ominus}$下的水变成同温同压的水蒸气，无论相变过程可逆与否，$\Delta G=0$。

根据 $(\Delta A)_T=-W_r=-p^{\ominus}(V_g-V_l)\approx-p^{\ominus}V_g<0$，$\Delta A<0$。

相变过程（水→水蒸气）要吸热，所以 $\Delta H>0$。

$$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta H-p^{\ominus}V_g>0\text{。}(\Delta H>p^{\ominus}V_g)$$

例题2-3 在298K、$p^{\ominus}$下，1mol 双原子理想气体经下列过程膨胀到体积增大一倍，求各过程的 ΔS：(1)等温自由膨胀；(2)抗恒外压力（$p_{外}=p_2$）等温膨胀；(3)等温可逆膨胀；(4)绝热自由膨胀；(5)绝热可逆膨胀；(6)反抗 $p^{\ominus}/10$外压力绝热膨胀；(7)在 $p^{\ominus}$下加热。

解 仔细分析这七个过程可以看出，前四个过程都是等温过程。由于终态体积均为$2V_1$，所以这四个过程的始、终态相同，因此 ΔS 也相同。

状态变化为：$(p^{\ominus},V_1,T_1)\longrightarrow(p_2,2V_1,T_1)$。

$$\Delta S=R\ln\frac{2V_1}{V_1}=(8.314\ln2)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$=5.76\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(5)绝热可逆，$\Delta S=0$。

(6)先确定终态的温度或压力。

绝热过程 $Q=0$，$-\Delta U=W$，即：

$$-C_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=(p^{\ominus}/10)(2V_1-V_1)$$
$$T_2=286\mathrm{K},\ p_2=48.5\mathrm{kPa}$$

状态变化为：$(p^{\ominus},V_1,298\mathrm{K})\longrightarrow(p_2,2V_1,286\mathrm{K})$。

根据(2-7b)式或(2-7c)式：

$$\Delta S=C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{2V_1}{V_1}$$
$$=(2.5\times8.314\ln\frac{286}{298}+8.314\ln2)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$=4.91\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta S=C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{p_2}{p_1}-C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1}$$
$$=\left[\left(2.5\ln\frac{48.5}{101.3}-3.5\ln2\right)\times8.314\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$
$$=4.90\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(7)等压下升温(无相变)，状态变化为：$(p^{\ominus},V_1,T_1)\longrightarrow(p^{\ominus},2V_1,T_2)$。

$$\Delta S=C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}=C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1}$$
$$=\left(\frac{7}{2}\times8.314\times\ln2\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=20.2\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

从上面计算可以看出，只要确定了始、终态，理想气体的简单状态变化过程的 ΔS 的计算，即可套用(2-7)式中任一式。

例题 2-4 试证明两块质量相同，温度不同的同种铁片相接

触时，热的传递是不可逆过程。（《物理化学简明教程》第二章思考题 2）

证　取两铁片为系统，可认为系统的变化是在绝热等压条件下进行的。系统的状态变化为：



故

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=0$$

$$=C_{p,1}(T-T_1)+C_{p,2}(T-T_2)=0$$

$$T=\frac{C_{p,1}T_1+C_{p,2}T_2}{C_{p,1}+C_{p,2}}$$

上式即(2-10)式。已知两铁片质量相同，所以 $C_{p,1}=C_{p,2}=C_p$。

$$T=\frac{1}{2}(T_1+T_2)$$

等压下变温过程的熵变为 $\Delta S=C_p\ln\frac{T_{终}}{T_{始}}$，所以：

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=C_p\ln\frac{T}{T_1}+C_p\ln\frac{T}{T_2}$$

$$=C_p\ln\frac{T^2}{T_1T_2}=C_p\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

绝热系统中发生的不可逆过程，只要证明 $\Delta S>0$ 即可。

因为

$$(T_1-T_2)^2>0$$

即

$$T_1^2+T_2^2-2T_1T_2>0$$

等式两边各加 $4T_1T_2$：

$$T_1^2+T_2^2+2T_1T_2>4T_1T_2$$

即

$$(T_1+T_2)^2>4T_1T_2$$

$$\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}>1$$

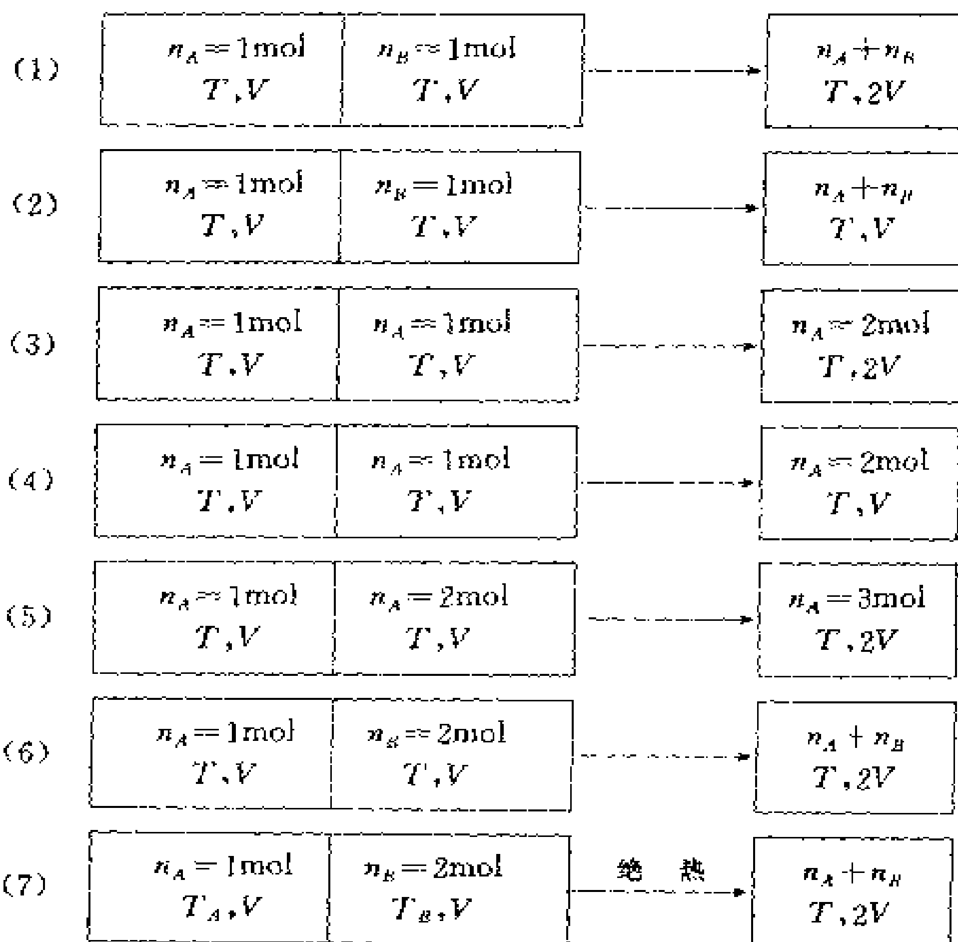
因为

$$\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}>0, C_p>0$$

所以

$$\Delta S>0$$

例题 2-5 计算下列各过程的熵变(A、B 均为理想气体)：



解 (1) 等温等压下理想气体混合，这是不可逆过程，可设计如下可逆过程：设两箱中间的隔板是一个无摩擦的半透膜理想活塞，此半透膜只能透过 B。当此活塞缓慢向右移动时，相当于气体 A 作等温可逆膨胀，体积从 V_A 膨胀到 V，则 $\Delta S_A=n_AR\ln\frac{V}{V_A}=$

$-n_A R\ln x_A$。同理，$\Delta S_B = -n_A R\ln x_B$，所以 $\Delta S = -R(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B)$，即(2-12)式。

$$\Delta S = R\left(n_A\ln\frac{2V}{V}+n_B\ln\frac{2V}{V}\right)=(2\times 8.314\ln 2)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=11.53\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 等温等容混合可看作等温等压下混合后再等温压缩到 V，$\Delta S = 2R\ln 2 - 2R\ln 2 = 0$。或者从两气体的状态考虑，因两气体的始、终态未变，所以 $\Delta S = 0$。

(3) 同种气体等温等压下混合。因为混合前后的状态未变，所以 $\Delta S = 0$。

(4) 同种气体等温等容混合，可看作同种气体等温等压下混合后再等温压缩到 V。前一过程即为(3)，$\Delta S = 0$，后一过程 $\Delta S = nR\ln\frac{V}{2V} = \left(2\text{mol}\cdot R\ln\frac{1}{2}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -11.53\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。

(5) 同种气体等温不等压混合。可设想两室之间有一理想活塞，待两边压力达平衡后，再等温等压混合。后者的熵变为零，前者的熵变为：

$$\Delta S_1 = \Delta S(\text{左}) + \Delta S(\text{右})$$

达平衡时的压力为 $1.5p_0$，或 $V(\text{左}) = \frac{2}{3}V$，$V(\text{右}) = \frac{4}{3}V$。则总熵变：

$$\Delta S = 1\text{mol}\cdot R\ln\frac{2}{3} + 2\text{mol}\cdot R\ln\frac{4}{3} = 1.41\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(6) 不同种气体等温不等压混合。直接应用(2-7b)式：

$$\Delta S = R\left(n_A\ln\frac{2V}{V} + n_B\ln\frac{2V}{V}\right)$$
$$= 3\text{mol}\cdot R\ln 2 = 17.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

或者思路同(5)：两边压力达平衡时的 ΔS_1 加上等温等压下不同种理想气体混合的 ΔS_2 之和为总熵变：

$$\Delta S_1 = n_A R\ln\left(\frac{2}{3}V/V\right) + n_B R\ln\left(\frac{4}{3}V/V\right)$$

$$\Delta S_2 = n_A R\ln\left[2V\bigg/\left(\frac{2}{3}V\right)\right] + n_B R\ln\left[2V\bigg/\left(\frac{4}{3}V\right)\right]$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_A R\ln\frac{2V}{V} + n_B R\ln\frac{2V}{V}$$

$$= 3\text{mol}\cdot R\ln 2 = 17.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

从计算可看出，不同种气体等温不等压混合可直接应用理想气体简单状态变化的熵变公式，不必要设计两个过程求和。

(7)该过程可看作：隔板抽掉前，左、右两边首先传热达到热平衡，然后再等温混合。

先看过程①中终态温度的求算：设 $T_A = 300\text{K}$，$T_B = 400\text{K}$，A 为单原子分子，B 为双原子分子。传热过程中各体积保持不变，所以：

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

$$n_A C_{V,\text{m},A}(T - T_A) + n_B C_{V,\text{m},B}(T - T_B) = 0$$

$$T = \frac{n_A C_{V,\text{m},A} T_A + n_B C_{V,\text{m},B} T_B}{n_A C_{V,\text{m},A} + n_B C_{V,\text{m},B}}$$

(请比较(2-10)式与上式有何异同)。

$$T = \left(\frac{\frac{3}{2}R \times 300 + 2 \times \frac{5}{2}R \times 400}{\frac{3}{2}R + 2 \times \frac{5}{2}R}\right)\text{K} = 379\text{K}$$

$$\Delta S_1 = n_A C_{V,\text{m},A}\ln\frac{T}{T_A} + n_B C_{V,\text{m},B}\ln\frac{T}{T_B}$$

$$= \left[\left(\frac{3}{2}\ln\frac{379}{300} + 2 \times \frac{5}{2}\ln\frac{379}{400}\right) \times 8.314\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 0.673\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

过程②为等温混合(两边压力不等)，同(6)：

$$\Delta S_2 = n_A R\ln\frac{2V}{V} + n_B R\ln\frac{2V}{V}$$

$$= 3\text{mol}R\ln 2 = 17.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= n_A\left(C_{V,m,A}\ln\frac{T}{T_A} + R\ln\frac{2V}{V}\right) + n_B\left(C_{V,m,B}\ln\frac{T}{T_B} + R\ln\frac{2V}{V}\right)$$

$$= \Delta S_A + \Delta S_B$$

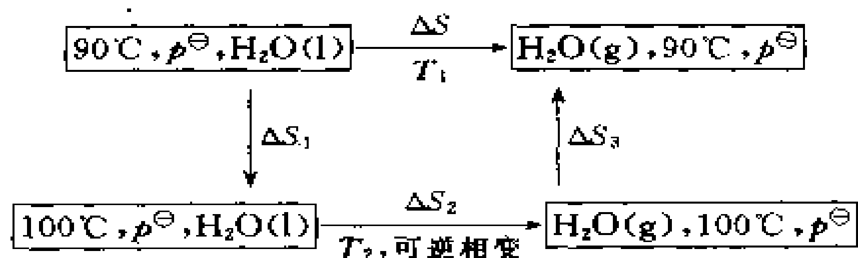
$$= 17.96\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

从以上计算看出，不同理想气体不同温度混合，只要先求出其终态（热平衡）温度，直接应用(2-7b)式就可求出其熵变。注意使用$C_{V,m}$还是$C_{p,m}$，n_A和n_B的大小直接影响终态温度。综观全题，计算的关键在于分析混合前后系统的状态是否改变，确定好始、终态，直接应用(2-7b)式即可。

例题 2-6 在 90℃、$p^\ominus$下，1mol 水蒸发成等温等压下的水蒸气，求此过程的 ΔS，并判断此过程是否可能发生。已知 90℃时水的饱和蒸气压为 7.012×10^4Pa，90℃时的可逆汽化热为 41.10kJ·mol^{-1}，100℃时可逆汽化热为 40.67kJ·mol^{-1}，液态水和气态水的定压摩尔热容分别为 75.30J·K^{-1}·mol^{-1}和 33.58J·K^{-1}·mol^{-1}。

解 本题是不可逆相变过程，始、终态已确定，重要的是设计可逆路线。一般有等压和等温两种方法。

解法一 设计等压变温可逆过程：



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{l})\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{\Delta_{vap}H_m(373.2\text{K})}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\text{g})\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$= \left(75.30\ln\frac{373.2}{363.2} + \frac{40.67\times10^3}{373.2} + 33.58\ln\frac{363.2}{373.2}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$=110.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

根据基尔霍夫公式：

$$\Delta H(T_1)=\Delta H(T_2)+\int_{T_2}^{T_1}\Delta C_p\text{d}T$$

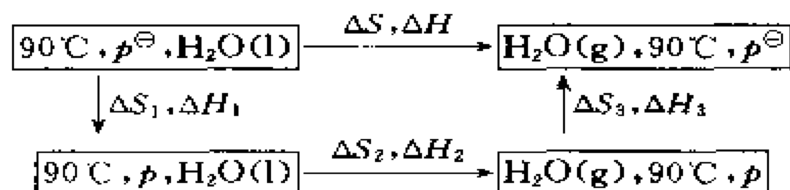
$$=[40.67\times10^3+(33.58-75.30)\times(90-100)]\text{J}$$

$$=41.09\times10^3\text{J}$$

$$\frac{Q}{T_1}=\frac{\Delta H(T_1)}{T_1}=113.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以，$\Delta S<\frac{Q}{T}$，该过程不可能发生。

解法二 设计等温变压可逆过程，并设蒸汽为理想气体：



$$\Delta S_1=\int_{p^\ominus}^{p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\text{d}p=-\int_{p^\ominus}^{p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\text{d}p$$

≈0 （因为液体体积受压力影响很小）

$$\Delta S_2=\frac{41.10\times10^3}{363.2}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=113.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{（可逆相变）}$$

$$\Delta S_3=-\int_{p}^{p^\ominus}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\text{d}p=-\int_{p}^{p^\ominus}\frac{R}{p}\text{d}p=R\ln\frac{p}{p^\ominus}$$

$$=-3.061\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=110.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$$

其中 ΔH_1 为液态水等温下的焓变，$\Delta H_1\approx0$，ΔH_3 为理想气体等温下的焓变，$\Delta H_3=0$，$\Delta H_2=41.10\text{kJ}=\Delta H$，则：

$$\frac{Q}{T}=\frac{\Delta H}{T}=\left(\frac{41.10\times10^3}{363.2}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=113.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}>\Delta S$$

所以该过程不可能发生。

两种设计路线所得结果基本吻合，所以都是可行的。但如果题目没有给出 90℃时水的饱和蒸气压，就不能用第二种设计方法。因此，如何设计可逆过程应依据题目所给的条件而定。

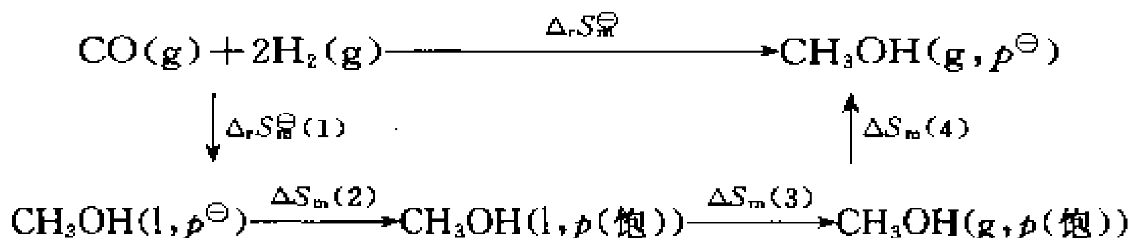
例题 2-7 在 25℃时，甲醇的饱和蒸气压为 1.65×10^4Pa，25℃及 p(饱)下，液态甲醇变成气态甲醇的汽化热为 $37.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。$CH_3OH(l)$、$CO(g)$、$H_2(g)$的标准摩尔熵分别为 126.8、197.9、$130.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。求反应：



$$CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)$$

的 $\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$。（蒸汽可视为理想气体）

解 根据题给条件，可设计过程如下：



$$\begin{array}{ccccc} CO(g)+2H_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r S_m^\ominus} & & & CH_3OH(g,p^\ominus) \\ \downarrow \Delta_r S_m^\ominus(1) & & & & \uparrow \Delta S_m(4) \\ CH_3OH(l,p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta S_m(2)} & CH_3OH(l,p(饱)) & \xrightarrow{\Delta S_m(3)} & CH_3OH(g,p(饱)) \end{array}$$

$\Delta_r S_m^\ominus(1)$为生成液态甲醇反应的标准摩尔熵变：

$$\Delta_r S_m^\ominus(1)=S_m^\ominus(CH_3OH,l)-S_m^\ominus(CO,g)-2S_m^\ominus(H_2,g)$$

$$=(126.8-197.9-2\times130.8)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-332.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta S_m(2)\approx0$（凝聚相等温过程的熵变很小，可舍去）

$$\Delta S_m(3)=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}\quad（可逆相变）$$

$$=\left(\frac{37.36\times10^3}{298.2}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=125.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m(4)=R\ln\frac{p_1}{p_2}=\left(8.314\ln\frac{1.65\times10^4}{10^5}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-15.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=\Delta_r S_m^\ominus(1)+\Delta S_m(2)+\Delta S_m(3)+\Delta S_m(4)$$

$= -222\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

例题 2-8 试判断在 10℃、$p^{\ominus}$下，白锡和灰锡哪一种晶形稳定，已知在 25℃、$p^{\ominus}$下有下列数据：

物　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sn(白锡)	0	52.30	26.15
Sn(灰锡)	−2197	44.76	25.73

(《物理化学简明教程》第二章习题 42)。

解 判断哪一种晶形稳定，即判断其转化反应的方向。可用熵判据，也可用吉布斯自由能判据。

解法一 (用熵判据)，取 1mol 锡为系统：



$$\text{Sn(白锡)} \xrightarrow{298\text{K},\,p^{\ominus}} \text{Sn(灰锡)}$$

$$\Delta_{trs}H_m^{\ominus}(298\text{K}) = \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{灰锡}) - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{白锡})$$

$$= -2197\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{trs}S_m^{\ominus}(298\text{K}) = S_m^{\ominus}(\text{灰锡}) - S_m^{\ominus}(\text{白锡})$$

$$= -7.54\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = (25.73 - 26.15)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -0.42\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\text{Sn(白锡)} \xrightarrow{283\text{K},\,p^{\ominus}} \text{Sn(灰锡)}$$

$$\Delta_{trs}H_m^{\ominus}(283\text{K}) = \Delta_{trs}H_m^{\ominus}(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{283\text{K}} \Delta C_p \text{d}T$$

$$= (-2197 + 0.42\times 15)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -2191\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{trs}S_m^{\ominus}(283\text{K}) = \Delta_{trs}S_m^{\ominus}(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{283\text{K}} \frac{\Delta C_p}{T}\text{d}T$$

$$= \left(-7.54 - 0.42\ln\frac{283}{298}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -7.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{Q}{T}=\frac{\Delta_{trs}H_m^{\ominus}}{T_2}=\left(-\frac{2191}{283}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=-7.74\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

比较可知，$\Delta S(283\text{K})>\frac{Q}{T}$。说明在 10℃时由白锡变为灰锡的过程会自发进行，即灰锡稳定。

解法二 （自由能判据），用解法一求得的 283K 时的吉布斯自由能变：

$$\begin{aligned}\Delta_{trs}G_m^{\ominus}&=\Delta_{trs}H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}\\&=[-2191-283\times(-7.52)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\&=-62.84\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}<0\end{aligned}$$

在等温等压、不做其他功时，$(\Delta G)_{T,p}<0$，说明白锡能自发变为灰锡，即灰锡稳定。

例题 2-9 在 300K 时，1mol 理想气体压力由 10^5Pa 增加至 10^6Pa，求 ΔG、ΔA、ΔS。若系统为 1molH_2O，在同样的变化中，求 ΔG、ΔA、ΔS。比较两个系统的结果说明了什么问题？已知 25℃～50℃时$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p(H_2O)=6.57\times10^{-9}\text{m}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 1mol 理想气体的等温变化：

$$\Delta G=\int_{p_1}^{p_2}V\text{d}p=RT\ln\frac{p_2}{p_1}=5743\text{J}$$

$$\Delta A=-\int_{V_1}^{V_2}p\text{d}V=\Delta G=5743\text{J}$$

$$\Delta S=R\ln\frac{p_1}{p_2}=-19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

或者，理想气体等温过程 $\Delta U=\Delta H=0$。

$$\Delta S=-\Delta G/T=-19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

若以 1molH_2O 为系统：

$$\Delta G=\int_{p_1}^{p_2}V\text{d}p=[18.00\times10^{-6}\times(10^6-10^5)]\text{J}=16.2\text{J}$$

$$\Delta A=-\int p\text{d}V=0$$（当压力变化时，液体体积可认为不变）

$$\Delta S = \int\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

$$= [-6.57\times10^{-9}\times(10^6-10^5)]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$= -5.91\times10^{-3}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

比较以上结果，说明在等温过程中，凝聚相的状态函数改变量ΔG、ΔA、ΔS比气体系统的小得多。因此，当系统中既有气体、又有凝聚相，考虑压力对ΔG、ΔA、ΔS的影响时，后者可忽略不计。

例题 2-10 1molH_2O(l)在100℃、$p^\ominus$下，向真空蒸发变成100℃、$p^\ominus$的H_2O(g)。求该过程中系统的W、Q、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA和ΔG值，并判断过程的方向。已知该温度下$\Delta_{vap}H_m^\ominus$为40.67kJ·mol，蒸汽可视为理想气体，液态水的体积比之蒸汽体积可忽略不计。

解 以1molH_2O(l)为系统，设计100℃、$p^\ominus$下可逆相变到同样终态。

向真空蒸发：$W=0$，所以$Q=\Delta U$。

可逆相变热：$\Delta_{vap}H_m^\ominus=\Delta H=40.67$kJ

$$\Delta U = \Delta H-\Delta(pV)=\Delta H-p^\ominus V_g$$

$$=\Delta H-RT=(40.67\times10^3-3.10\times10^3)\mathrm{J}$$

$$=37.57\mathrm{kJ}$$

$$Q=37.57\mathrm{kJ}$$

$$\Delta S=\frac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{T}=\frac{\Delta H}{T}=\frac{40.67\times10^3}{373.2}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=109.0\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$(\Delta A)_T=-W_r=-RT=-3.10\mathrm{kJ}$$

或

$$(\Delta A)_T=\Delta U-T\Delta S=-RT$$

$\Delta G=0$（因为可逆相变的$(\Delta G)_{T,p}=0$，本过程的始、终态与可逆相变的始、终态相同）

或

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0$$

这里 ΔG 不能用作判据，因为原相变过程不符合等温等压的条件，但符合等温条件，所以可用$(\Delta A)_T \leqslant W$ 判据。

原过程中，水向真室蒸发，$W=0$，而：

$$(\Delta A)_T = -3.10\text{kJ} < 0$$

所以，原过程可自发进行。

另外，还可用熵判据。计算实际过程热温商：

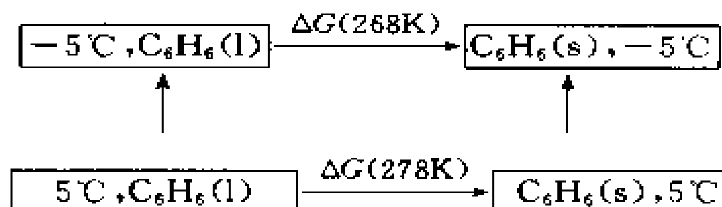
$$\frac{Q}{T} = \left(\frac{37.57\times10^3}{373.2}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 100.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1} < \Delta S$$

所以，原过程为不可逆过程，可自发进行。

例题 2-11 试判断 $-5℃$ 的过冷液态 C_6H_6 是否会自动凝结。已知液态 C_6H_6 的正常凝固点是 $5℃$，$\Delta_{fus}H_m^{\ominus} = 9940\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(C_6H_6,l) = 127\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(C_6H_6,s) = 123\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 本题作为《物理化学简明教程》第二章例 7，已用熵判据处理过。现在用自由能判据来处理本题。

取 $1\text{mol}C_6H_6$ 为系统：



在 $5℃$ 时的凝固过程是可逆相变，所以：

$$\Delta G(278\text{K}) = 0$$

$$\Delta H(278\text{K}) = -\Delta_{fus}H_m^{\ominus} = -9940\text{J}$$

$$\Delta S(278\text{K}) = \frac{\Delta H(278\text{K})}{T} = \left(\frac{-9940}{278}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -35.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = (123-127)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

欲判断 $-5℃$ 时液态 C_6H_6 是否会自动凝结，需求算该温度下的 $\Delta G(268\text{K})$，这有多种方法。

解法一 根据基尔霍夫方程的定积分形式：

$$\Delta H\ (268\text{K}) = \Delta H(278\text{K}) + \int_{278\text{K}}^{268\text{K}} \Delta C_p \text{d}T$$
$$= [-9940 - 4(268 - 278)]\text{J}$$
$$= -9900\text{J}$$

$$\Delta S(268\text{K}) = \Delta S(278\text{K}) + \int_{278\text{K}}^{268\text{K}} \frac{\Delta C_p}{T} \text{d}T$$
$$= \left(-35.76 - 4\ln\frac{268}{278}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= -35.61\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以

$$\Delta G(268\text{K}) = \Delta H(268\text{K}) - T\Delta S(268\text{K})$$
$$= (-9900 + 268 \times 35.61)\text{J}$$
$$= -357\text{J} < 0$$

由于$(\Delta G)_{T,p} < 0$，说明液态 C_6H_6 会自动凝结。

解法二 根据基尔霍夫方程的不定积分形式：

$$\Delta H(T) = \Delta H(278\text{K}) + \int_{278\text{K}}^{T} \Delta C_p \text{d}T$$
$$= [-9940 + 4 \times 278 - 4(T/\text{K})]\text{J}$$
$$= [-8828 - 4(T/\text{K})]\text{J}$$

由 Gibbs-Helmholtz 公式：

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H(T)}{T^2} = \frac{8828\text{J}}{T^2} + \frac{4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}}{T}$$

所以

$$\frac{\Delta G(268\text{K})}{268\text{K}} - \frac{\Delta G(278\text{K})}{278\text{K}} = \int_{278\text{K}}^{268\text{K}} \left(\frac{8828\text{J}}{T^2} + \frac{4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}}{T}\right) \text{d}T$$

因为

$$\Delta G(278\text{K}) = 0\text{（可逆相变）}$$

所以

$$\Delta G(268\text{K}) = 268\left[8828\left(\frac{1}{278} - \frac{1}{268}\right) + 4\ln\frac{268}{278}\right]\text{J}$$
$$= -357\text{J} < 0$$

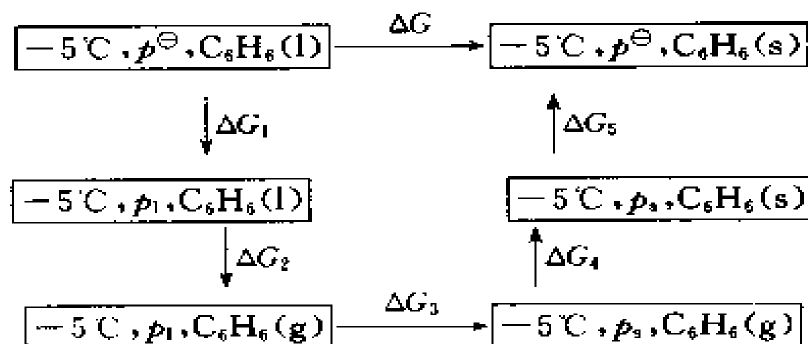
解法三 根据(2-15)式和(2-31)式，同样可以计算相变或化学反应的 ΔG。本题中 ΔS 随温度变化：

$$\Delta S(T)=\Delta S(T_1)+\int_{T_1}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T$$
$$=\Delta S(278\mathrm{K})+\int_{278\mathrm{K}}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T$$
$$=-35.76-4\ln\frac{T/\mathrm{K}}{278}$$
$$=[-13.25-4\ln(T/\mathrm{K})]\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$
$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p=-\Delta S$$
$$\Delta G(268\mathrm{K})-\Delta G(278\mathrm{K})$$
$$=\int_{278\mathrm{K}}^{268\mathrm{K}}(-\Delta S)\mathrm{d}T$$
$$=\left[\int_{278\mathrm{K}}^{268\mathrm{K}}(13.25+4\ln(T/\mathrm{K})\mathrm{d}T\right]\mathrm{J}=-357\mathrm{J}$$
$$\Delta G(278\mathrm{K})=0$$
$$\Delta G(268\mathrm{K})=-357\mathrm{J}<0$$

三种解法结果相同。读者可根据题目所给条件选择合适的方法。解法二、解法三还可计算平衡温度。

例题 2-12 在 -5℃时，过冷液态 C_6H_6 的蒸气压为 2632Pa，而固态 C_6H_6 的蒸气压为 2280Pa。已知 1mol 过冷液态 C_6H_6 在 -5℃凝固时 $\Delta S_m=-35.65\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，气体为理想气体，求该凝固过程的 ΔG 及 ΔH。(《物理化学简明教程》第二章习题 38)

解 设计等温变压可逆过程：



其中等温等压可逆相变（指定温度 T 及该温度下的饱和蒸气压条件下的相变）$\Delta G_2=\Delta G_4=0$，凝聚相等温过程的自由能变化与气体的自由能变化相比可忽略，所以：

$$\Delta G_1=\int_{p^{\ominus}}^{p_1}V_m(\mathrm{l})\mathrm{d}p,\quad \Delta G_5=\int_{p_s}^{p^{\ominus}}V_m(\mathrm{s})\mathrm{d}p$$

$$\Delta G_1+\Delta G_5\approx 0$$

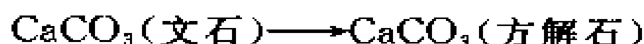
$$\begin{aligned}\Delta G&=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3+\Delta G_4+\Delta G_5=\Delta G_3\\&=\int_{p_1}^{p_s}V_m(\mathrm{g})\mathrm{d}p=RT\ln\frac{p_s}{p_1}\\&=\left(8.314\times 268.2\times\ln\frac{2280}{2632}\right)\mathrm{J}=-320\mathrm{J}\end{aligned}$$

已知 -5℃时，$\Delta S_m=-35.65\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，则根据定义式：

$$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=(-320-268.2\times 35.65)\mathrm{J}=-9.88\mathrm{kJ}$$

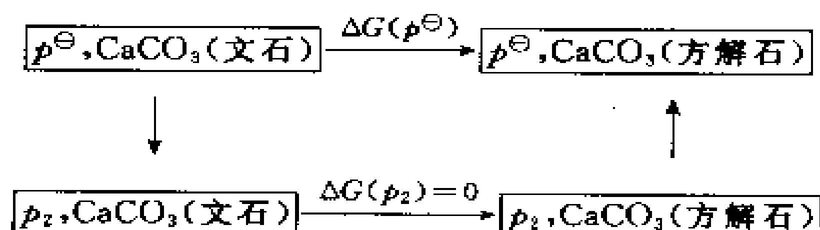
本题与例题 2-7 类型相似，都可计算该过程的 ΔS 和 ΔG，若要判断过程的方向，显然计算 ΔG 要简便些。

例题 2-13 在 298K、$p^{\ominus}$下，有下列相变化。



已知此过程的 $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}=-800\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，$\Delta_{trs}V_m^{\ominus}=2.75\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$。试问在 298K 时需加多大压力方能使文石成为稳定相。（《物理化学简明教程》第二章习题 39）

解 298K、$p^{\ominus}$下，上述相变的 $\Delta G<0$，说明方解石为稳定相。要使文石成为稳定相，ΔG 必须大于 0。当 $\Delta G=0$，此时压力即为使文石成为稳定相的转变压力。可设计等温变压过程：



$$\Delta G(p^{\ominus})=\Delta G(p_2)+\int_{p^{\ominus}}^{p_2}V_m(\text{文石})\mathrm{d}p+\int_{p_2}^{p^{\ominus}}V_m(\text{方解石})\mathrm{d}p$$

$$=-800\mathrm{J}$$

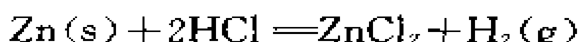
即

$$\Delta G(p^{\ominus})-\Delta G(p_2)=\Delta V_m(p^{\ominus}-p_2)$$

$$p_2=\left(\frac{800}{2.75\times10^{-6}}+1.01\times10^5\right)\mathrm{Pa}=2.91\times10^8\mathrm{Pa}$$

从上式看出，解本题时可直接应用(2-32)式$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial p}\right]_T=\Delta V$。

例题 2-14 在 25℃、$p^{\ominus}$下，化学反应：



$$Zn(s)+2HCl=ZnCl_2+H_2(g)$$

的 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-152.42\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。若上述反应在电池中可逆进行，可做最大电功 147.26kJ。计算化学反应的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。

解 化学反应的熵变、焓变可通过各物质的标准摩尔熵和标准摩尔生成热来计算(例如例题 2-9)，也可通过设计可逆过程来求算。本题的可逆过程就是可逆电池。根据题意：

$$\Delta H=\Delta_r H_m^{\ominus}=-152.42\mathrm{kJ}$$

$$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)$$

$$=\Delta H-RT=(-152.42-2.48)\mathrm{kJ}$$

$$=-154.9\mathrm{kJ}$$

根据最大有效功原理：

$$\Delta G=-W_r'=-147.26\mathrm{kJ}$$

根据定义式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$(等温)：

$$\Delta S=(\Delta H-\Delta G)/T$$

$$=[(-152.42+147.26)/298.15]\mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$$

$$=-17.31\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

根据定义式 $\Delta A=\Delta U-T\Delta S$(等温)：

$$\Delta A=[-154.9\times10^3-298.2\times(-17.31)]\mathrm{J}=-149.7\mathrm{kJ}$$

或根据最大功原理：

$$\Delta A=-[W_r'+W_r(\text{体积功})]=-(W_r'+RT)$$

$$=(-147.26-2.48)\text{kJ}=-149.7\text{kJ}$$

也可先算出 ΔH、ΔG、ΔA 后，再计算 ΔS，然后根据 $\Delta U=\Delta A+T\Delta S$ 计算 ΔU。

请读者注意以下的计算：

系统做功(包括体积功和电功)：$W=149.7\text{kJ}$

反应等温等压下进行：$\Delta H=Q_p=-152.42\text{kJ}$

根据 $\Delta U=Q-W$：

$$\Delta U=(-152.42-149.7)\text{kJ}=-302.12\text{kJ}$$

错在哪里？

换一种方法考虑；因为 ΔS 是化学反应的熵变，所以 $Q=T\Delta S$。

$$Q=[298.2\times(-17.31)\times10^{-3}]\text{kJ}=-5.16\text{kJ}$$

化学反应中只做体积功，所以：

$$W=RT=2.48\text{kJ}$$

$$\Delta U=Q-W=(-5.16-2.48)\text{kJ}=-7.64\text{kJ}$$

对否？

例题 2-15 试证明：

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$，(《物理化学简明教程》第二章习题 25(1))。

证 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$ 是实验上不易直接测量的量，但等式右边则均为实验中可测量的量。要证明上式，可以从 $C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 这个定义式出发来考虑。下面采用不同的方法来证明。

解法一 等式左右分别与 U 和 H 有关，所以根据定义式 $U=H-pV$，即：

$$\mathrm{d}U=\mathrm{d}H-\mathrm{d}(pV)$$

等式两边各除以 $(\mathrm{d}V)_p$：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

解法二 根据对应函数关系式 $T=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$：

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

等式左边与 U 有关，所以根据基本公式：

$$dU=TdS-pdV$$

等式两边各除以 $(dV)_p$：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

$$\left(\text{将 } C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ 代入}\right)$$

$$=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

解法三 也可将等式右边证成等于等式左边。

$$C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=\left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial V}\right)_p-p$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$$

例题 2-16 试证明：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

证 解法一 等式两边都包含 T、p、S 三个量，故从循环关系式出发：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\bigg/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

用 Maxwell 关系式：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

和

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \text{（上题已证明）}$$

代入上式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

解法二 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 是指在恒熵过程中温度随压力的变化率，因此可令 $S=f(T,p)$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

将 $C_p/T=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入可得：

$$dS=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

上式即为(2-6a)式。当 $dS=0$ 时：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

解法三 从下面 Maxwell 关系式出发：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

将右式拆成两项偏微商之积：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p&=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p\\&=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\bigg/T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\bigg/C_p\end{aligned}$$

解法四 将等式右边证成左边也可。

根据热力学基本公式也可导出 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$。

$$dH=TdS+Vdp$$

两边各除以$(dT)_p$：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

将 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ 代入右式：

$$\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}=\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\text{左边}$$

例题 2-17 试证明：

$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$（《物理化学简明教程》第二章习题 26）

证 解法一 因为 C_p 和 C_V 分别与 H 和 U 有关，所以用定义式 $H=U+pV$ 以及 $U=f(T,V)$的全微分公式：

$$\begin{aligned}dH&=dU+d(pV)\\&=C_VdT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_TdV+d(pV)\end{aligned}$$

两边同除以$(dT)_p$：

$$\text{左边}:\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=C_p$$

$$\text{右边}:C_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

整理

$$C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

现在要解决方括号内部的函数关系，可使用基本公式：

$$dU=TdS-pdV$$

两边同除以$(dV)_T$，得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

所以

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

解法二 通过对应函数关系式(2-34a)很容易导出：

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \text{（见例题 2-16）}$$

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

现在要解决$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$，可设：

$$S = f(T, V)$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

两边同除以$(\mathrm{d}T)_p$，再整理：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

而

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

例题 2-18 试证明气体的焦耳系数有下列关系式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

并证明对理想气体来说，$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$，对范德华气体来说：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{1}{C_V}\cdot\frac{a}{V_m^2}$$

(《物理化学简明教程》第二章习题 28)

证 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 表示在恒内能过程中温度随体积的变化率。

解法一 基本公式之一：

$$dU=TdS-pdV$$

将 $dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ 代入上式：

$$\begin{aligned}dU&=C_V dT+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV-pdV\\&=C_V dT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV\end{aligned}$$

在恒内能条件下，$dU=0$。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

解法二 由循环关系式：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=-1$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

由基本公式：

$$dU=TdS-pdV$$

两边同除以$(dV)_T$：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p$$

$$=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

则
$$\mu_J=\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

对于理想气体，$pV=nRT$。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left(p-T\cdot\frac{nR}{V}\right)=0$$

对于范德华气体，$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$。

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{RT}{V_m-b}=p+\frac{a}{V_m^2}$$

则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left(p-p-\frac{a}{V_m^2}\right)=\frac{-1}{C_V}\cdot\frac{a}{V_m^2}$$

例题 2-19 (1) 某实际气体的状态方程为 $pV_m(1-\beta p)=RT$，其中 β 为常数。试计算 1mol 该气体经节流膨胀后的熵变；(2) 1mol 范德华气体经绝热自由膨胀过程，从 $V_1\to V_2$，设 $C_{V,m}$ 不随温度和压力变化，求过程的熵变和终态温度 T_2。

解 (1) 仔细审题后，可抓住两个重要特点：一是非理想气体，因此不能应用(2-7)式计算 ΔS；二是节流膨胀，$\Delta H=0$。

解法一 任何单相纯物质密闭系统，在简单状态变化中，

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

即(2-6a)式：

$$dS=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

积分得：$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$

关键是要知道$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$的形式和节流膨胀过程中的温度变化 ΔT。

首先根据状态方程 $V_m = \frac{RT}{p(1-\beta p)}$，得：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p(1-\beta p)}$$

$$\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p(1-\beta p)}\mathrm{d}p$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} R\left(\frac{1}{p} + \frac{\beta}{1-\beta p}\right)\mathrm{d}p$$

$$= -R\ln\frac{p_1(1-\beta p_2)}{p_2(1-\beta p_1)}$$

然后计算 ΔT。节流膨胀过程中，$\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$，而：

$$\mu_{J\text{-}T} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$$

（上式的导出可参见《物理化学简明教程》p. 106 例题 11 或本书例题 2-18 的证明方法）

将$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$代入上式得：

$$\mu_{J\text{-}T} = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RT}{p(1-\beta p)} - V\right] = 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

即该气体在节流膨胀过程中 $\mathrm{d}T = 0$，所以：

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T = 0$$

$$\Delta S = R\ln\frac{p_1(1-\beta p_2)}{p_2(1-\beta p_1)}$$

解法二　从节流膨胀的特点 $\mathrm{d}H = 0$ 着手解题。根据热力学基本公式：

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = 0 \text{（节流膨胀）}$$

$$dS=-\frac{V}{T}dp$$

$$\Delta S=-\int_{p_1}^{p_2}\frac{V}{T}dp\text{（代入状态方程）}$$

$$=-\int_{p_1}^{p_2}\frac{R}{p(1-\beta p)}dp$$

$$=R\ln\frac{p_1(1-\beta p_2)}{p_2(1-\beta p_1)}$$

上述两种解法中，解法二要简便得多，这只是因为该气体的状态方程有简单的$\frac{V}{T}$形式，如果状态方程为 $pV_m=RT+\alpha p$，情况就不同了。

(2) 范德华气体状态方程为$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$。

解法一 单相纯物质密闭系统，直接应用(2-6b)式：

$$dS=\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

范德华气体 $p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m-b}$$

所以

$$\Delta S=C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b}$$

解法二 绝热自由膨胀过程中 $Q=0, W=0$，所以：

$$dU=TdS-pdV=0$$

$$dS=\frac{p}{T}dV$$

代入 p：

$$dS=\frac{R}{V_m-b}dV-\frac{a}{V_m^2T}dV \qquad ①$$

根据本书例题 2-18 的结果，对于范德华气体：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{a}{C_{V,\mathrm{m}}V_{\mathrm{m}}^2}$$

即

$$\mathrm{d}V=-\frac{C_{V,\mathrm{m}}V_{\mathrm{m}}^2}{a}\mathrm{d}T$$

代入①式，得：

$$\mathrm{d}S=\frac{R}{V_{\mathrm{m}}-b}\mathrm{d}V+C_{V,\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\Delta S=C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_{\mathrm{m},2}-b}{V_{\mathrm{m},1}-b}$$

显然解法二并不比解法一简单。现在问题归结为 T_2 的求算，T_2 求出后代入上式即可。由：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{a}{C_{V,\mathrm{m}}V_{\mathrm{m}}^2}$$

即

$$\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T=\frac{-a}{C_{V,\mathrm{m}}}\int_{V_{\mathrm{m},1}}^{V_{\mathrm{m},2}}\frac{\mathrm{d}V}{V_{\mathrm{m}}^2}$$

$$T_2-T_1=\frac{a}{C_{V,\mathrm{m}}}\left(\frac{1}{V_{\mathrm{m},2}}-\frac{1}{V_{\mathrm{m},1}}\right)$$

$$T_2=T_1+\frac{a}{C_{V,\mathrm{m}}}\left(\frac{1}{V_{\mathrm{m},2}}-\frac{1}{V_{\mathrm{m},1}}\right)$$

例题 2-20 试从理想气体的 T-S 图上说明下列结论：

(1) 任何两条等压线在相同温度下有相同的斜率；

(2) 任何两条等容线在相同温度下有相同的斜率；

(3) 在相同温度下，等容线的斜率大于等压线的斜率，两者斜率之比为 C_p/C_V。(《物理化学简明教程》第二章思考题 9)

解 T-S 图上的一条曲线的斜率即是$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}S}$，(1)等压线就是$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$；(2) 等容线就是$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$。本题的目的就是要解出这两个偏微商与温度之间的函数关系。

(1) 由基本公式：

$$dH = TdS + Vdp$$

等压条件下，$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$。即：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

则 T-S 图上各等压线上各点斜率为$\frac{T}{C_p}$，当 T 相同时斜率相同。

(2) 根据 $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ （前面已多次导出，这儿不再推导），则：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

同理，当温度相同时，各条等容线上的斜率相同。

(3) 对于理想气体，$C_p - C_V = nR$。即：

$$\frac{T}{C_V} > \frac{T}{C_p} \text{或} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$$

所以，当温度相同时，斜率之比为：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{T}{C_V}\right) \Big/ \left(\frac{T}{C_p}\right) = \frac{C_p}{C_V}$$

例题 2-21 利用维利方程 $pV_m = RT + bp$：

(1) 1mol 符合上述状态方程的气体在 300K、$10p^{\ominus}$下，反抗恒外压力 $p^{\ominus}$等温膨胀到 $p^{\ominus}$，求该过程的 W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 和 Q。

(2) 求该气体的 $C_p - C_V$ 的值。

(3) 该气体在绝热自由膨胀过程中温度如何变化？

解 (1) $W_V = p^{\ominus}\Delta V = p_2\left[\frac{n(RT+bp_2)}{p_2} - \frac{n(RT+bp_1)}{p_1}\right]$

$$= nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$=\frac{9}{10}RT=2.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

从计算结果看到：$W_V=nRT\left(1-\frac{p_2}{p_1}\right)$，与理想气体在同样条件下所做的功相等。这是因为维利方程可改写为 $p(V_m-b)=RT$ 的形式，式中只有体积校正项，没有压力校正项，在 $p(外)\Delta V$ 的 ΔV 算式中，校正项可以消去，其结果与理想气体的 ΔV 完全相同，所以功完全相同。

因为是等温过程，所以只要求出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$、$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 的表达式，即可求出 ΔV 和 ΔS，然后再求出其他热力学函数改变量。

$$dU=TdS-pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

$$=T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m-b}\right)\right]_V-p$$

$$=\frac{RT}{V_m-b}-p=p-p=0$$

$$\Delta U=0$$

由于该气态方程无压力校正项，说明分子间无引力，所以等温膨胀时内能不变。

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=0+\Delta(pV)=p_2V_2-p_1V_1$$

$$=(RT+bp_2)-(RT+bp_1)=b(p_2-p_1)$$

$$=-9bp^{\ominus}\quad(设\ b=2.67\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$=-24.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT+bp}{p}\right)\right]_p=-\frac{R}{p}$$

$$\Delta S=\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp=-R\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p}=-R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$=(8.314\ln10)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=19.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-T\Delta S$$

$$= -(300\times 19.1)\text{J} = -5.73\text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-24.3 - 5.73\times 10^3)\text{J} = -5.75\text{kJ}$$

或

$$\Delta G = \int V\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} RT\frac{\mathrm{d}p}{p} + b(p_2 - p_1) = -5.75\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U + W = W = \frac{9}{10}RT = 2.24\text{kJ}$$

(2) 根据例题 2-17 的结果：

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

其中

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$C_p - C_V = \frac{RT}{V_m - b}\cdot\frac{nR}{p} = nR$$

(3) 题意旨在求焦耳系数。根据例题 2-18 的结果：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$= \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{R}{V_m - b}\right)\right] = 0$$

说明该气体在焦耳实验中温度不变，原因同 $\Delta U = 0$ 的结果。

例题 2-22 试证明 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$，并据此导出理想气体绝热可逆过程方程 $pV^\gamma =$ 常数（$\gamma = C_p/C_V =$ 常数）。

证 令 $S = f(p, V)$：

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$$

等熵过程：

$$\mathrm{d}S = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$$

$$=\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p+\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=-\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$=-\gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$=\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

等式说明了在 p-V 图上，等熵过程的斜率为等温过程的 γ 倍。

对于理想气体：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{nRT}{V^2}=-\frac{p}{V}$$

所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=-\gamma p/V$$

整理

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0$$

即

$$\mathrm{d}\ln(pV^\gamma)=0$$

故

$$pV^\gamma=\text{常数}$$

其他方法请读者自己验证。

2.3 习题解答

习题 1 已知每克汽油燃烧时可放热 46.86kJ。

(1) 若用汽油作以水蒸气为工作物质的蒸汽机的燃料时，该机的高温热源为 105℃，冷凝器即低温热源为 30℃；

(2) 若用汽油直接在内燃机中燃烧，高温热源温度可达 2000℃，废气即低温热源亦为 30℃。

试分别计算两种热机的最大效率是多少？每克汽油燃烧时所能作出的最大功为多少？

解 (1) $\eta=\dfrac{T_2-T_1}{T_2}=\dfrac{105-30}{378.2}=0.20$

$$W=Q\eta=(48.86\times0.20)\text{kJ}=9.37\text{kJ}$$

(2) $\eta=\dfrac{T_2-T_1}{T_2}=\dfrac{2000-30}{2273}=0.87$

$$W=Q\eta=(48.86\times0.87)\text{kJ}=40.7\text{kJ}$$

习题 2 在一温度为 25℃的室内有一冰箱，冰箱内的温度为 0℃，试问欲使 1kg 水结成冰，至少需做多少功？此冰箱对环境放热若干？已知冰的熔化热为 $334.7\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。

解 $\beta=\dfrac{Q_1}{-W}=\dfrac{T_1}{T_2-T_1}=\dfrac{273}{298-273}=10.92$

$$W=-\frac{Q_1}{\beta}=\left(\frac{-334.7\times1000}{10.92}\right)\text{J}=-3.07\times10^4\text{J}$$

$$Q_2=-Q_1+W=(-334.7\times10^3-3.07\times10^4)\text{J}=-3.65\times10^5\text{J}$$

习题 3 有人设计了下列循环：

(1) 等温压缩由(V_1,T_1)到(V_2,T_1)；

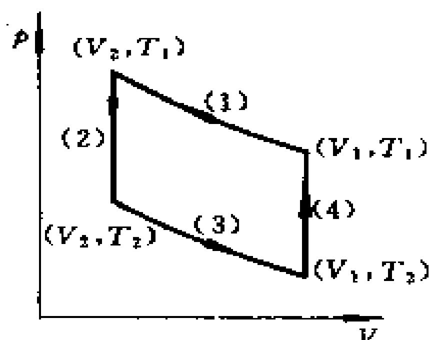
(2) 等容降温由(V_2,T_1)到(V_2,T_2)；

(3) 等温膨胀由(V_2,T_2)到(V_1,T_2)；

(4) 等容升温由(V_1,T_2)到(V_1,T_1)。

工作物质为理想气体。试在 p-V 图上画出此循环的示意图，并求证此致冷循环的致冷效率表达式。

解



$$W = nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_2\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$= nR(T_2 - T_1)\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$Q_2 = nRT_2\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\beta = \frac{Q_2}{-W}$$

$$= \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

习题 4 在 27℃时，2mol 的 N_2（假设为理想气体）从 10^6Pa 等温可逆膨胀到 10^5Pa，试计算其 ΔS。

解 $\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = \left(2\times 8.314\times \ln\frac{10^6}{10^5}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 38.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

习题 5 $10gH_2$（假设为理想气体）在 27℃、5×10^5Pa 时，在保持温度为 27℃恒定外压力为 10^6Pa 下进行压缩，终态压力为 10^6Pa，试求算此过程的 ΔS，并与实际过程的热温商比较之。

解 等温过程：

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{10}{2}\times 8.314\ln\frac{5\times10^5}{10^6}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= -28.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$Q = W = p(\text{外})(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1)$$

$$= nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = -1.247\times10^4\text{J}$$

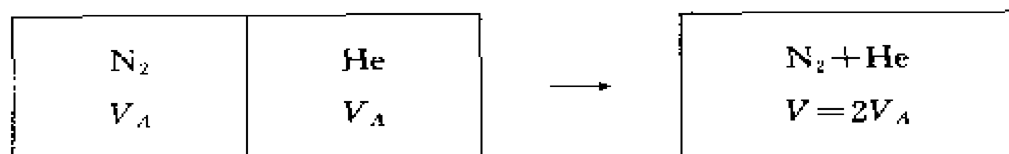
$$\frac{Q}{T} = -1.247\times10^4\text{J}/300\text{K} = -41.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

习题 6 在 20℃时，有 1mol N_2 和 1mol H_2 分别放在一容器

的两边，当将中间隔板抽去以后，两种气体自动混合(见下图)。在此过程中系统的温度不变，与环境没有热交换，试求此混合过程的ΔS，并与实际过程的热温商比较之。



解　等温等压下不同种理想气体混合：

$$\Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$
$$= R\ln 2 = 11.52 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为　$Q=0$，所以：

$$\frac{Q}{T}=0$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

习题 7　3mol 单原子分子理想气体在等压条件下由 27℃加热到 327℃，试求这一过程的ΔS。

解　等压可逆升温：

$$\Delta S = nC_{p,\text{m}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$
$$= 3\text{mol} \times \frac{5}{2} R \times \ln \frac{600}{300} = 43.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

习题 8　5mol 双原子分子理想气体在等容条件下由 175℃冷却到 25℃，试求这一过程的ΔS。

解　等容可逆降温：

$$\Delta S = nC_{V,\text{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 5\text{mol} \times \frac{5}{2} R \times \ln \frac{298}{448} = -42.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

习题 9　固体钼的定压摩尔热容随温度的变化有下列关系：

$$C_{p,\text{m}} = (23.80 + 7.87 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.105 \times 10^{5} (T/\text{K})^{-2}) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1mol 固体钼从 0℃等压加热到熔点 2620℃，求ΔS。

解 $\Delta S = n\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T}\mathrm{d}T$

$$= \left[\int_{273\mathrm{K}}^{2893\mathrm{K}} (23.80 + 7.87\times10^{-3}T/\mathrm{K} - 2.105\times10^{5}(T/\mathrm{K})^{-2})\frac{\mathrm{d}T}{T}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$= 75.4\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

习题 10 试证明 1mol 理想气体在任意过程中的熵变均可用下列公式计算：

(1) $\Delta S = C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}$；

(2) $\Delta S = C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1}$；

(3) $\Delta S = C_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1} + C_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1}$。

证 热力学第一定律：

$$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W \qquad \text{（不做非体积功时）}$$

$$= \delta Q_r - \delta W_r$$

$$= \delta Q_r - p\mathrm{d}V$$

热力学第二定律：

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_r}{T}$$

所以

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

对于理想气体，$\mathrm{d}U = nC_{V,m}\mathrm{d}T$。

$$\frac{p}{T} = nR/V$$

则：

$$\mathrm{d}S = nC_{V,m}\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

或

$$\Delta S = C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (n=1)$$

（2）理想气体，$\frac{V_2}{V_1}=\frac{T_2 p_1}{p_2 T_1}$，代入（1）式：

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1}\\ &= (C_{V,m}+R)\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1}\\ &= C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1}\end{aligned}$$

（3）将$\frac{T_2}{T_1}=\frac{p_2V_2}{p_1V_1}$代入（1）式：

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} + C_{V,m}\ln\frac{V_2}{V_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}\\ &= C_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} + (C_{V,m}+R)\ln\frac{V_2}{V_1}\\ &= C_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} + C_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

习题 11　1molHe（假设为理想气体）其始态为 $V_1=22.4\text{dm}^3$，$T_1=273\text{K}$，经由一任意变化到达终态为 $p_2=2\times10^5\text{Pa}$，$T_2=303\text{K}$。试计算此过程中系统的 ΔS。

解　$p_1 = nRT_1/V_1 = (8.314\times273/(22.4\times10^{-3}))\text{Pa}$

$= 1.103\times10^5\text{Pa}$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}\\ &= 1\text{mol}\times\left(\frac{5}{2}R\ln\frac{303}{273} - R\ln\frac{2\times10^5}{1.103\times10^5}\right)\\ &= -3.48\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

习题 12 2mol 某单原子分子理想气体其始态为 10^5Pa、273K，经过绝热压缩过程至终态为 4×10^5Pa、546K。试求算 ΔS，并判断此绝热过程是否为可逆。

解 理想气体的任意过程：

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}-nR\ln\frac{p_2}{p_1}\\ &=2\times8.314\times\left(2.5\times\ln\frac{546}{273}-\ln\frac{4\times10^5}{10^5}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}\\ &=5.76\mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

绝热过程 $Q=0$，则 $\frac{Q}{T}=0$，所以，$\Delta S>\frac{Q}{T}$，此过程为不可逆。

习题 13 使 10A 电流通过 10Ω 电阻器时间为 10s，同时在电阻周围有温度为 10℃的恒温水流过，若水是大量的，试分别计算电阻器和水的 ΔS。

解 以电阻器为系统时，由于电阻器的状态未变，所以 $\Delta S=0$。

以水为系统：水吸热 $Q_r=W$（电功）$=I^2Rt=10^4$J

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=\left(\frac{10^4}{283}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}=35.3\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

习题 14 工业上将钢件锻造以后常常需要淬火，有一次将一块质量为 3.8kg、温度为 427℃的铸钢放在 13.6kg、温度为 21℃的油中淬火。已知油的热容为 $2.51\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，钢的热容为 $0.502\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，试计算：(1) 钢的 ΔS；(2) 油的 ΔS；(3) 总的 ΔS。

解 假设在淬火时，钢和油来不及与周围环境发生热交换，即 ΔH(总)$=\Delta H$(钢)$+\Delta H$(油)$=0$。

设终态温度为 T_3：

$$3.8\times10^3\times0.502\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times(T_3-700\mathrm{K})+$$
$$13.6\times10^3\times2.51\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times(T_3-294\mathrm{K})=0$$

$T_3=315.5$K

(1) $\Delta S(\text{钢})=C_p(\text{钢})\ln\frac{T_3}{T_1}$

$$=3.8\times10^3\times0.502\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{315.5}{700}$$

$$=-1.52\times10^3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) $\Delta S(\text{油})=C_p(\text{油})\ln\frac{T_3}{T_2}$

$$=13.6\times10^3\times2.51\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{315.5}{294}$$

$$=2.41\times10^3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(3) $\Delta S(\text{总})=\Delta S(\text{钢})+\Delta S(\text{油})=8.90\times10^2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

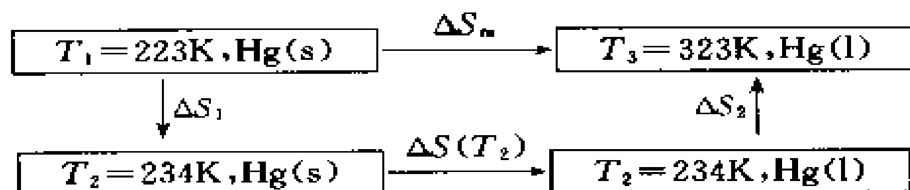
习题 15 固体碘化银 AgI 有 α 和 β 两种晶型，这两种晶型的平衡转化温度为 146.5℃，由 α 型转化为 β 型时，转化热等于 $6462\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。试计算由 α 型转化为 β 型时的 ΔS。

解 等温等压下的可逆相变：

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\left(\frac{6462}{419.5}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=15.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

习题 16 已知 Hg(s)的熔点为 −39℃，熔化热为 $2343\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{Hg,l})=(29.7-0.0067T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{p,m}(\text{Hg,s})=26.78\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求 50℃的 Hg(l)和 −50℃的 Hg(s)的摩尔熵之差值。

解 以 1molHg 为系统，设计过程如下：



$$\Delta S_m=\Delta S(T_2)+\Delta S_1+\Delta S_2$$

$$=\frac{\Delta_{fus}H_m^{\ominus}}{T_2}+C_{p,m}(\text{s})\ln\frac{T_2}{T_1}+\int_{T_2}^{T_3}C_{p,m}(\text{l})\frac{dT}{T}$$

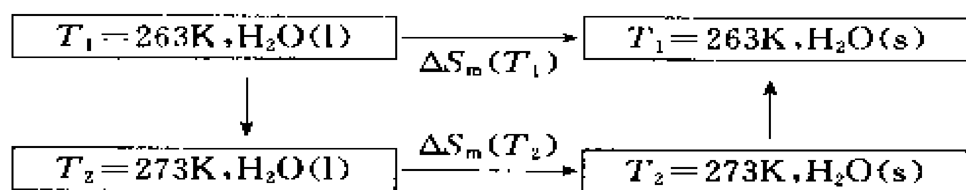
$$= \left[\frac{2343 \times 200.6}{234} + 26.78 \ln \frac{234}{223} + \int_{234\text{K}}^{323\text{K}} (29.7 - 0.0067T/\text{K}) \frac{\text{d}T}{T}\right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.02 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 17 见例题 2-11。

习题 18 试计算 -10℃、$p^{\ominus}$下，1mol 过冷的 $H_2O(l)$变成 $H_2O(s)$这一过程的 ΔS，并与实际过程的热温商比较以判断此过程是否自发。已知 $H_2O(l)$和 $H_2O(s)$的热容分别为 4.184 和 $2.092 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$，0℃时 $H_2O(s)$的熔化热 $\Delta_{\text{fus}} H^{\ominus} = 334.72 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$。

解 设计等压变温可逆过程：



$$\Delta S_{\text{m}}(T_1) = \Delta S_{\text{m}}(T_2) + \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_{p,\text{m}} \frac{\text{d}T}{T}$$

$$= -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}}{T_2} + \int_{T_2}^{T_1} [C_{p,\text{m}}(\text{s}) - C_{p,\text{m}}(\text{l})] \frac{\text{d}T}{T}$$

$$= \left(\frac{-334.72 \times 18}{273.2} + (2.092 - 4.184) \times 18 \times \ln \frac{263.2}{273.2}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -20.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由基尔霍夫方程得-10℃时的熔化热为：

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(263\text{K}) = \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^{263\text{K}} \Delta C_{p,\text{m}} \text{d}T$$

$$= [-334.72 \times 18 + (4.184 - 2.092) \times 18 \times (273 - 263)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -5.648 \times 10^3 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{Q}{T} = \frac{-5648\mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{263\mathrm{K}} = -21.5\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

由于 $\Delta S > \frac{Q}{T}$，根据克劳修斯不等式，此过程自发。

习题 19 将 1kg、−10℃的雪，投入一盛有 30℃的 5kg 水的绝热容器中，以雪和水作为系统，试计算此过程系统的 ΔS。（所需数据见习题 18）

解 设终态温度为 T。该过程在绝热等压下进行：

$$\Delta H(\text{总}) = \Delta H(\text{水}) + \Delta H(\text{雪}) = 0$$

$$C_p(\text{水})(T - T(\text{水})) + [\Delta_{\text{fus}}H^{\ominus} + C_p(\text{雪})(273\mathrm{K} - T(\text{雪})) + C_p(\text{水})(T - 273\mathrm{K})]$$

$$= [5\times10^3\times4.184(T/\mathrm{K}-303) + 10^3\times334.72 + 10^3\times2.092(273-263) + 10^3\times4.184(T/\mathrm{K}-273)]\mathrm{J}$$

$$= 0$$

$$T = 283.8\mathrm{K}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{水}) + \Delta S(\text{雪})$$

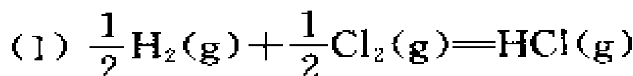
$$= C_p(\text{水})\ln\frac{T}{T(\text{水})} + \left[\frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\ominus}}{273\mathrm{K}} + C_p(\text{雪})\ln\frac{273\mathrm{K}}{T(\text{雪})} + C_p(\text{水})\ln\frac{T}{273\mathrm{K}}\right]$$

$$= \left[5\times10^3\times4.184\ln\frac{283.8}{303} + \frac{334.72\times10^3}{273} + 10^3\times2.092\ln\frac{273}{263} + 10^3\times4.184\ln\frac{283.8}{273}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$= 96.9\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

习题 20 见例题 2-6。

习题 21 利用标准状态下 298K 的熵值数据，计算下列反应在标准压力及 298K 条件下的熵变：



(1) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g)$



(2) $CH_3COOH(l)+2O_2(g) = 2CO_2(g)+2H_2O(l)$

解 (1) $\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(HCl,g) - \frac{1}{2}S_m^{\ominus}(H_2,g) - \frac{1}{2}S_m^{\ominus}(Cl_2,g)$

$= (186.6 - \frac{1}{2}\times 130.6 - \frac{1}{2}\times 223.0)\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$= 8.04\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

(2) $\Delta_r S_m^{\ominus} = 2S_m^{\ominus}(CO_2,g) + 2S_m^{\ominus}(H_2O,l) - S_m^{\ominus}(CH_3COOH,l) - 2S_m^{\ominus}(O_2,g)$

$= (2\times 213.7 + 2\times 188.7 - 159.8 - 2\times 205.1)\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$= -2.7\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

习题 22 在 25℃、$p^{\ominus}$下，氢原子能自发地形成 H_2：



$$2H \longrightarrow H_2$$

此系统的 $\Delta S = S_m^{\ominus}(H_2) - 2S_m^{\ominus}(H) = -90.4\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。尽管 ΔS 为负值，但此变化仍然能自动发生。这个反应违反热力学第二定律吗？如何解释？

解 不违反热力学第二定律。克劳修斯不等式为 $\Delta S > \frac{Q}{T}$。ΔS 可以为负值，只要大于热温商，反应就能自发。上述反应发生时，放出大量的热，$\Delta_r H_m^{\ominus} = -435.9\,kJ\cdot mol^{-1}$。

$$\frac{Q}{T} = -1462.8\,J\cdot K^{-1} < \Delta S$$

或

$$(\Delta_r G_m^{\ominus})_{T,p} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = -409\,kJ\cdot mol^{-1} < 0$$

所以反应自发。

习题 23 试根据 $TdS - dU - p(外)dV \geqslant \delta W'$，推导在何种条件下，亦可用 U 和 H 来判断过程的方向和限度。

解 根据 $TdS - dU - p(外)dV \geqslant \delta W'$，当等熵等容时：

$$-(dU)_{S,V} \geqslant \delta W'$$

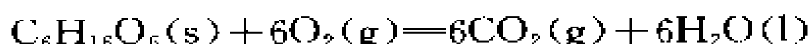
或 $$-(\Delta U)_{S,V}\geqslant W'$$

当等熵等压时，$-\mathrm{d}U-p\mathrm{d}V\geqslant\delta W'$，即：

$$-(\mathrm{d}H)_{S,p}\geqslant\delta W'$$

或 $$-(\Delta H)_{S,p}\geqslant W'$$

习题 24 葡萄糖 $C_6H_{16}O_6$ 的氧化反应为：



$$C_6H_{16}O_6(s)+6O_2(g)=6CO_2(g)+6H_2O(l)$$

由量热法测得此反应的 $\Delta_rU_m^{\ominus}(298\mathrm{K})=-2810\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$\Delta_rS_m^{\ominus}(298\mathrm{K})=182.4\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，试问在等温(298K)及等容条件下，利用此反应最多可做出多少有效功？

解 $$-W'_r=(\Delta A)_{T,V}=\Delta U-T\Delta S$$

$$=(-2810-298\times0.1824)\mathrm{kJ}=-2864\mathrm{kJ}$$

$$W'_r=2864\mathrm{kJ}$$

习题 25 (1) 见例题 2-15；

(2) 试证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$。

证 $$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

习题 26 见例题 2-17。

习题 27 试证明：

(1) $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

(2) $$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

证 (1) $$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T=T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

代入 Maxwell 关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，则：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

(2) $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

代入 Maxwell 关系式$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$：

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

习题 28 见例题 2-18。

习题 29 10g 理想气体氦在 127℃时压力为 5×10^5Pa，今在等温下外压力恒定为 10^6Pa 进行压缩。计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG。

解 理想气体等温过程：

$\Delta U = 0, \Delta H = 0$

$$Q = W = p(外)(V_2 - V_1) = p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$= 2.5\times8.314\times400\left(1 - \frac{10^6}{5\times10^5}\right)\text{J}$$

$$= -8.31\times10^3\text{J}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = \left(2.5\times8.314\ln\frac{5\times10^5}{10^6}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= -14.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = 5.76\times10^3\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta A = 5.76\times10^3\text{J}$$

习题 30 设有 300K 的 1mol 理想气体作等温膨胀，起始压力为 1.5×10^6Pa，终态体积为 10dm³。试计算此过程的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和 ΔG。

解 理想气体等温膨胀：

$\Delta U = 0, \Delta H = 0$

$$V_1 = nRT/p = (8.314 \times 300/(1.5 \times 10^6))\text{m}^3 = 1.663\text{dm}^3$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = \left(8.314\ln\frac{10}{1.663}\right)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S = (-300 \times 14.9)\text{J} = -4.47 \times 10^3\text{J}$$

习题 31 在 20℃时，将 1molC_2H_5OH(l)的外压力由 10^5Pa 升高到 2.5×10^6Pa，试计算此过程的 ΔG。已知 C_2H_5OH(l)的状态方程为 $V_m = V_{m,0}(1-\beta p)$，其中 $\beta = 1.04 \times 10^{-9}\text{Pa}^{-1}$，同时在 20℃及标准压力时，$C_2H_5OH$(l)的密度为 $0.789\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$。

解 $V_{m,0} = \frac{M}{\rho} = \left(\frac{46}{0.789} \times 10^{-6}\right)\text{m}^3 = 58.3 \times 10^{-6}\text{m}^3$

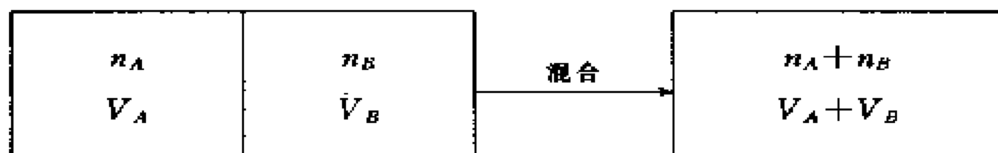
$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V_m \text{d}p = \int_{p_1}^{p_2} V_{m,0}(1 - \beta p)\text{d}p$$

$$= V_{m,0}\left[(p_2 - p_1) - \frac{\beta}{2}(p_2^2 - p_1^2)\right]$$

$$= 58.3 \times 10^{-6} \times (2.5 \times 10^6 - 10^5)[1 - 0.52 \times 10^{-9}(2.5 \times 10^6 + 10^5)]\text{J}$$

$$= 140\text{J}$$

习题 32 如图所示，定容容器恒定温度为 T。左方理想气体 A 的物质的量为 n_A，压力为 10^5Pa，体积为 V_A；右方理想气体 B 的物质的量为 n_B，压力为 10^5Pa，体积为 V_B。抽掉隔板后，A、B 达均匀混合。求混合过程自由能变化的表示式。



解 这是等温等压下不同种理想气体的混合：

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_B = n_A\int V_A \text{d}p + n_B\int V_B \text{d}p$$

$$= n_A\int_V^{V_A} p_A \text{d}V + n_B\int_V^{V_B} p_B \text{d}V$$

$$= RT\left(n_A \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} + n_B \ln \frac{V_B}{V_A + V_B}\right)$$

习题 33 计算下列过程的 ΔG：

(1) 1mol100℃、$p^{\ominus}$下的水，等温等压下蒸发成 100℃、$p^{\ominus}$的水蒸气；

(2) 1mol0℃、$p^{\ominus}$下的冰，熔化为 0℃、$p^{\ominus}$的水；

(3) 1mol100℃、$p^{\ominus}$下的水，向真空蒸发成 100℃、$p^{\ominus}$的水蒸气；

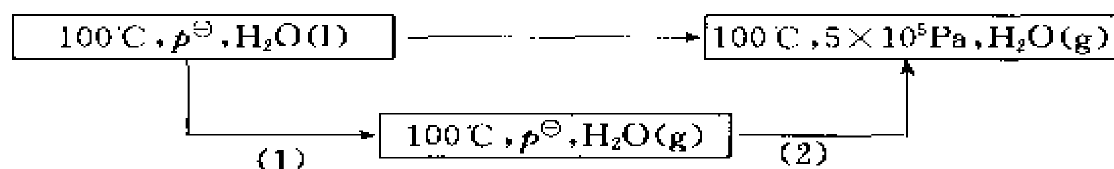
解 (1) 可逆相变，$\Delta G=0$；

(2) 可逆相变，$\Delta G=0$；

(3) 始、终态同(1)，所以 $\Delta G=0$。

习题 34 已知 $H_2O(l)$在 100℃、$p^{\ominus}$下的汽化热为 2259J·g^{-1}，求 1mol100℃、$p^{\ominus}$的 $H_2O(l)$蒸发为 100℃、5×10^4Pa 的 $H_2O(g)$时的 ΔU、ΔH、ΔA、ΔG。

解 设计过程如下：



设水蒸气 $H_2O(g)$为理想气体：

$\Delta U_2=\Delta H_2=0$ （等温过程）

$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_1=(2259\times18)\text{J}=4.07\times10^4\text{J}$

$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=\Delta U_1=\Delta H_1-RT=3.76\times10^4\text{J}$

$\Delta A_1=-RT=-3.1\times10^3\text{J}$

$$\Delta A_2=-\int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V=\int_{p_1}^{p_2} V\text{d}p = RT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$=\left(8.314\times373\times\ln\frac{5\times10^4}{10^5}\right)\text{J}=-2.15\times10^3\text{J}$$

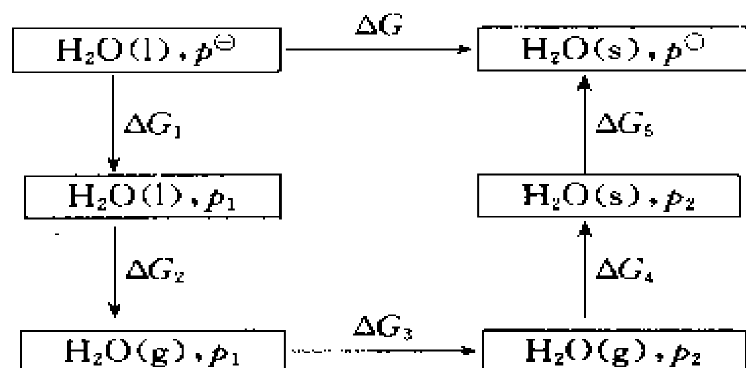
$\Delta A=\Delta A_1+\Delta A_2=1.89\times10^3\text{J}$

$\Delta G_1 = 0$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta A_2 = -2.15 \times 10^3 \mathrm{J}$

习题 35 试计算 $-5℃$、$p^{\ominus}$ 的 $H_2O(l)$ 变成等温等压的 $H_2O(s)$ 之 ΔG，并判断此过程是否自发。已知 $-5℃$ 时 $H_2O(l)$ 和 $H_2O(s)$ 的饱和蒸气压分别为 422Pa 和 402Pa。

解 设计如下等温变压过程：



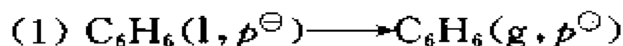
其中过程(2)、(4)分别为可逆相变，所以 $\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$，过程(1)、(5)为凝聚相等温变压过程，$\Delta G_1 \approx 0$，$\Delta G_5 \approx 0$。设水蒸气为理想气体：

$$\Delta G = \Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = -108\mathrm{J}$$

因为 $(\Delta G)_{T,p} = -108\mathrm{J} < 0$，所以过程自发。

习题 36 求 1mol 液态 C_6H_6 的下列诸过程的 ΔA 和 ΔG，温度为 C_6H_6 的沸点 80℃。假设 C_6H_6 蒸气为理想气体，根据计算结果能否判断方向？

(1) $C_6H_6(l, p^{\ominus}) \longrightarrow C_6H_6(g, p^{\ominus})$



(2) $C_6H_6(l, p^{\ominus}) \longrightarrow C_6H_6(g, 9.00 \times 10^4 \mathrm{Pa})$



(3) $C_6H_6(l, p^{\ominus}) \longrightarrow C_6H_6(g, 1.10 \times 10^5 \mathrm{Pa})$



解 (1) $(\Delta G)_{T,p} = 0$

$(\Delta A)_T = -W_r = -RT = -2.94 \times 10^3 \mathrm{J}$

过程可逆。

(2) 设计过程同习题 34，即过程(1)＋等温变压过程：

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2=0+RT\ln\frac{p_2}{p_1}=-348\text{J}$$

$$\Delta A=\Delta A_1+\Delta A_2=(-2.94\times10^3-348)\text{J}$$
$$=-3.28\times10^3\text{J}$$

(3) $$\Delta G=0+RT\ln\frac{1.10\times10^5}{10^5}=241\text{J}$$

$$\Delta A=(-2.94\times10^3+241)\text{J}=-2.70\times10^3\text{J}$$

其中(1)符合判据条件可判断方向；(2)、(3)中 ΔG 不符合等温等压条件，不能判断；$(\Delta A)_T=-W_r$ 可以与实际过程的 $-W$ 比较，判断为不可逆过程。

习题 37 若 -5℃固态 C_6H_6 的蒸气压为 2280Pa，-5℃过冷液态 C_6H_6 在凝固时的 $\Delta S_m=-35.65\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，放热 $9874\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求 -5℃液态 C_6H_6 的饱和蒸气压为何值？

解 设计等温变压过程(参考例题 2-13，或习题 35)

$$\Delta G=nRT\ln\frac{p_s}{p_l}=\Delta H-T\Delta S$$

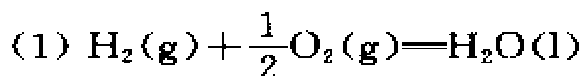
$$\Delta G_m=-9874-268\times(-35.65)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-319.8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=RT\ln\frac{p_s}{p_l}=8.314\times268\ln\frac{2280\text{Pa}}{p_l}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$p_l=2632\text{Pa}$$

习题 38 见例题 2-12。

习题 39 见例题 2-13。

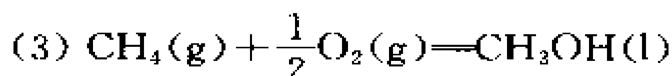
习题 40 试根据标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$ 和摩尔熵 $S_m^\ominus(298\text{K})$ 的数据，求算下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})$：



(1) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$



(2) $H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$



(3) $CH_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ ══ $CH_3OH(l)$

解 查得 298K 时：

	$H_2O(l)$	$HCl(g)$	$CH_4(g)$	$CH_3OH(l)$	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	−285.84	−92.312	−74.848	−238.57	0	0	0
$S_m^{\ominus}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	69.94	184.81	186.19	126.8	130.59	205.03	222.95

(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}=-285.84\times10^3 J\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=(69.94-130.59-\frac{1}{2}\times205.03)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=-163.16J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=-237.2kJ\cdot mol^{-1}$$

(2) $\Delta_r H_m^{\ominus}=2\times(-92.312)kJ\cdot mol^{-1}=-184.62kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=(2\times184.81-130.59-222.95)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=16.08J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-189.4kJ\cdot mol^{-1}$$

(3) $\Delta_r H_m^{\ominus}=[-238.57-(-74.848)]kJ\cdot mol^{-1}$

$$=-163.72kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=(126.8-186.19-\frac{1}{2}\times205.03)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=-161.9J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-115.5kJ\cdot mol^{-1}$$

习题 41 合成氨反应 $N_2(g)+3H_2(g)$ ══ $2NH_3(g)$，已知在 25℃、$p^{\ominus}$ 下，$\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=-33.26kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-92.38kJ\cdot mol^{-1}$，假设此反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随 T 而变化，试求算在 500K 时此反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，并说明温度升高对此反应是否有利。

解 由 $\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta H}{T^2}$ 积分，得：

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2}-\frac{\Delta G(T_1)}{T_1}=\Delta H\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta G(500\mathrm{K})=T_2\left[\frac{\Delta G(298\mathrm{K})}{T_1}+\frac{\Delta H(T_1-T_2)}{T_1T_2}\right]$$

$$=500\left[\frac{-33.26\times10^3}{298}+\frac{92.38\times10^3(500-298)}{298\times500}\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=6.815\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

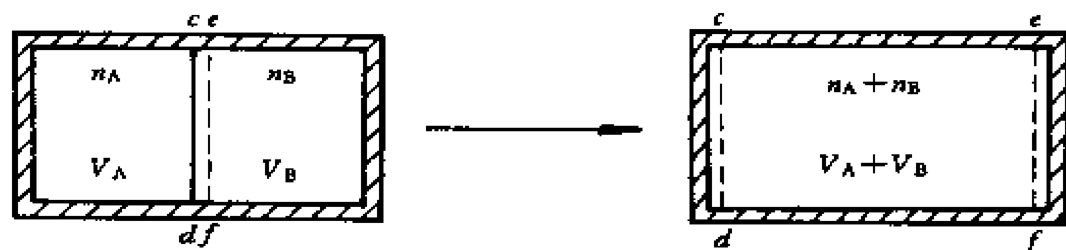
结果说明温度升高对放热反应不利。

习题 42 见例题 2-8。

2.4 思考题解答

1. 你能设计出 A 和 B 两种理想气体在等温下混合的可逆过程吗？假设这两种气体开始时压力均为 p，但物质的量不同，试根据你所设计的可逆过程推导出求算此混合过程可逆功的公式。

解

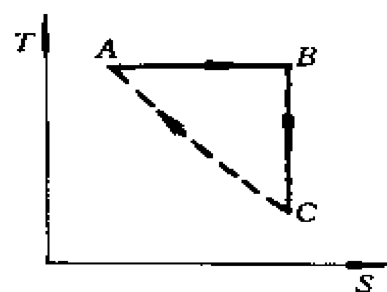


设计可逆过程如上图所示，cd 和 ef 分别为只能透过 A 和只能透过 B 的半透膜活塞，两活塞分别反向移动，即能实现 A 和 B 的可逆混合。

$$W_r=-(\Delta A)_T=T\Delta S=RT\left(n_A\ln\frac{V_A+V_B}{V_A}+n_B\ln\frac{V_A+V_B}{V_B}\right)$$

2. 见例题 2-4。

3. 试说明在绝热不可逆过程中若系统的熵会减少，则可能设计出第二类永动机。



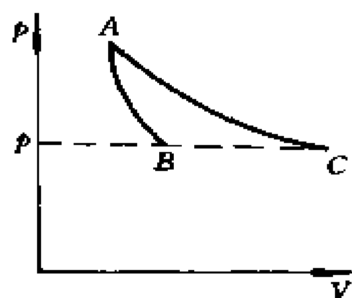
解 如果一绝热不可逆压缩过程的 $\Delta S<0$，在 T-S 图上可用 CA 线表示，它与等温可逆膨胀线 AB 和绝热可逆膨胀线

BC 构成一回路。当一热机沿 $A \to B \to C \to A$ 循环一周后，$\Delta U = 0$。其中只有 $A \to B$ 过程吸热，即过程中吸收的热全部变成功，而未向某低温热源放热，即为第二类永动机。

4. 一理想气体系统自某一始态出发，分别进行可逆的等温膨胀和不可逆的等温膨胀，能否达到同一终态？若自某一始态出发，分别进行可逆的绝热膨胀和不可逆的绝热膨胀，能否达到同一终态？为什么？

解 理想气体等温膨胀可以达到同一终态，因为温度不变，$p = f(V)$，只要终态体积确定，终态压力也确定。绝热膨胀不可能达到同一终态，因为绝热膨胀过程中，以绝热可逆膨胀过程做的功最大，系统消耗内能最多，终态温度最低，故终态不同。

5. 试在理想气体的 p-V 图上证明如下结论：



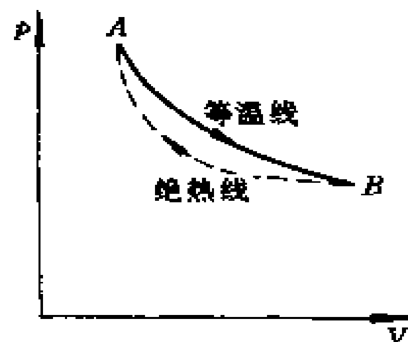
(1) 两条绝热可逆线不会相交；

(2) 两条等温可逆线不会相交；

(3) 一条绝热可逆线与一条等温可逆线只能相交一次；

(4) 理想气体自状态 A 出发，无论是进行绝热膨胀还是进行绝热压缩，所能达到的终点必在 A 所在的可逆绝热线上或其右侧，而不可能在其左侧。

解 (1) 假设两条绝热可逆线 AB 和 AC 相交在 A 点，根据绝热可逆过程方程，



$$p_A V_A^{\gamma} = p V_C^{\gamma}$$

$$p_A V_A^{\gamma} = p V_B^{\gamma}$$

即

$$V_C = V_B$$

故原假设不成立。

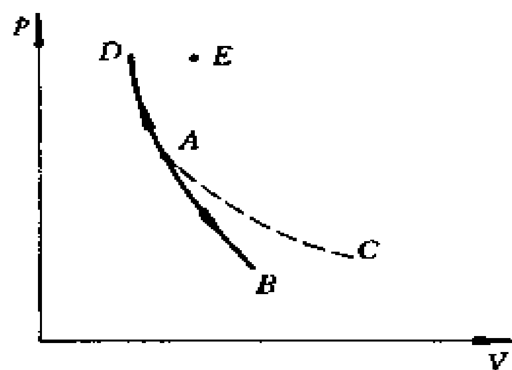
或者令 $V = f(p, S)$，假设两条绝热

可逆线能相交，则两条线上的熵值就相同，即 $V=f(p)$，V 为压力的单值函数。但压力相同时，两条绝热线上却对应两个体积，故假设不成立。

(2) 令 $V=f(p,T)$，假设两条等温可逆线相交，则两线的温度相同，$V=f(p)$，V 应为 p 的单值函数。但压力相同时，两条等温线上却对应两个体积，故假设不成立。

(3) 假设相交两次，则可构成一个循环，造成第二类永动机，能从单一热源吸热，使之完全转化为功而不留下其他变化。故原假设不成立。

(4) 根据(1)两条绝热可逆线不可能相交，所以从 A 点出发，无论是绝热可逆膨胀还是绝热可逆压缩，其终点一定在过 A 点的绝热可逆线上。若从 A 点出发作绝热不可逆膨胀，由于 $W_{A\to C}<W_{A\to B}$，则 $\Delta U_{A\to C}>\Delta U_{A\to B}$，即 $T_C>T_B$，当终态压力相同时，$V_C>V_B$。当从 A 点出发作绝热不可逆压缩，环境对系统作功，$|W_{A\to E}|>|W_{A\to D}|$，则 $\Delta U_{A\to E}>\Delta U_{A\to D}$，即 $T_E>T_D$，当终态压力相同时，$V_E>V_D$。都在绝热可逆线右侧。

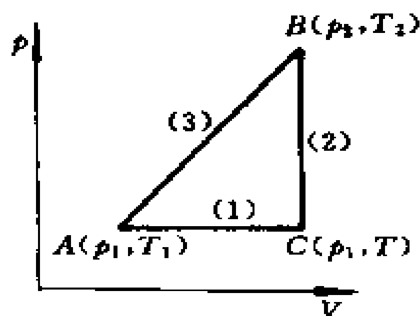


6. 见例题 2-1(7)。

7. 如图所示，1mol 理想气体始态为 A，终态为 B，其变化可由两个途径分别完成：$A\xrightarrow{(1)}C\xrightarrow{(2)}B$ 及 $A\xrightarrow{(3)}B$，试证明：

(1) $Q_1+Q_2\neq Q_3$；

(2) $\Delta S_1+\Delta S_2=\Delta S_3$



解 (1) 从 $A\to B$，始、终态相同，所以：

$$\Delta U(1)+\Delta U(2)=\Delta U(3)$$

即

$$Q_1 - W_1 + Q_2 = Q_3 - W_3$$

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 = W_1 - W_3 = S(\triangle ABC) \neq 0 (S\ 表示面积)$$

所以

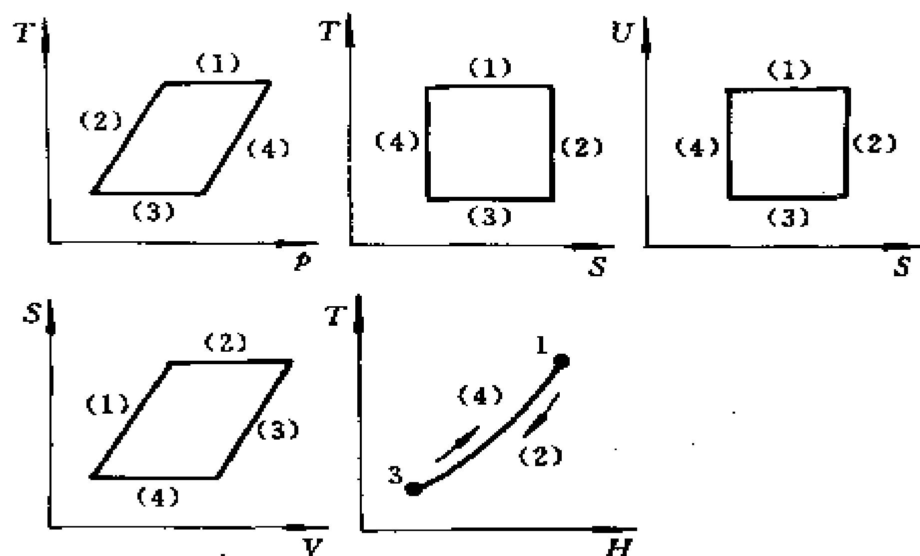
$$Q_1 + Q_2 \neq Q_3$$

(2) 由于始、终态相同，状态函数的改变量也相同，

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_3$$

8. 试分别以 T-p、T-S、U-S、S-V 及 T-H 为坐标，绘出理想气体卡诺循环的图形。

解



其中，(1)等温可逆膨胀；(2)绝热可逆膨胀；(3)等温可逆压缩；(4)绝热可逆压缩。

9. 见例题 2-20。

10. 见例题 2-1。

11. 试根据熵的统计意义定性地判断下列过程中系统的熵变大于零还是小于零？

(1) 水蒸气冷凝成水；

(2) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

(3) 乙烯聚合成聚乙烯；

(4) 气体在催化剂表面上吸附。

解 (1) $\Delta S<0$;

(2) $\Delta S>0$;

(3) $\Delta S<0$;

(4) $\Delta S<0$。

12. 非自发的、即外界向系统施加其他功而被迫发生的不可逆过程,如电解水的过程,是符合 $dS>\frac{\delta Q}{T}$ 一式,还是满足 $dS<\frac{\delta Q}{T}$ 一式?

解 一切不可逆过程,无论是自发还是非自发的都符合 $dS>\frac{\delta Q}{T}$。

13. 见例题 2-2。

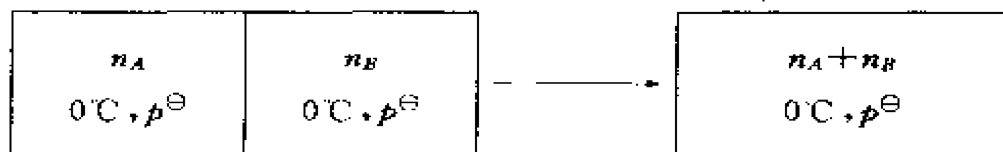
14. 100℃、$p^{\ominus}$ 的 1mol 液态水与 100℃的恒温热源相接触,使它向真空器皿蒸发,完全变作 100℃、$p^{\ominus}$ 的水蒸气,该过程的 ΔG 为多少?该过程是不是等温等压过程?能否用 ΔG 之值判断其自发与否及是否平衡?

解 根据其始、终态与等温等压可逆相变相同,所以 $\Delta G=0$。但该过程是向真空蒸发,因此不是等温等压过程,ΔG 也不能用作判据。

15. 试判断下列过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 的值是大于零、等于零、小于零,还是不能确定?

(1) 理想气体从 V_1 自由膨胀变到 V_2;

(2) 在绝热定容器皿中,两种理想气体混合。以器皿内的全部气体为系统。



解 (1) 理想气体自由膨胀,$W=0$,$Q=0$,$\Delta U=0$,$\Delta H=0$。

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S < 0$$

(2) 以全部气体为系统：

$Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$（温度不变）

$$\Delta S = \left(n_A R\ln\frac{n_A+n_B}{n_A} + n_B R\ln\frac{n_A+n_B}{n_B} \right) > 0$$

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S < 0$$

16. 试判断在下列变化中，系统的 ΔS、ΔA、ΔG 是大于零、等于零、小于零，还是不能确定？

(1) 在 100℃、$p^{\ominus}$下，水变成水蒸气；

(2) 在绝热定容器皿中，两种温度不同的理想气体相混合。以器皿中全部气体为系统。

解 (1) 可逆相变（$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$），所以 $(\Delta G)_{T,p}=0$，$\Delta S>0$，$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = 0 - p^{\ominus}\Delta V < 0$。

(2) 绝热系统的不可逆过程，所以 $\Delta S>0$。

因绝热定容，所以 $\Delta U=0$，则 $\Delta A = -\Delta(TS)$。因不是等温，所以 ΔA 和 ΔG 均不能确定。但是，若两温度相差不大时，ΔA 和 ΔG 均小于零。（参见例题 2-5(7)）

17. 试证明，温度为 T、压力为 $p^{\ominus}$的数种纯态理想气体，混合成温度为 T、总压力为 $p^{\ominus}$的混合理想气体时，过程的 ΔG 必小于零。

证 设有 i 种理想气体，其物质的量分别为 $n_1, n_2, \cdots, n_i$。混合后各气体的分压力为$\frac{n_i}{\Sigma n_i}p^{\ominus}$，始压力为 $p^{\ominus}$，则：

$$\Delta G_i = \int_{p^{\ominus}}^{p_i} V_i \mathrm{d}p = n_i RT\ln\frac{p_i}{p^{\ominus}}$$

$$= n_i RT\ln\frac{n_i}{\Sigma n_i}$$

$$\Delta G = \Sigma \Delta G_i$$

$$=RT\left(n_1\ln\frac{n_1}{\Sigma n_i}+n_2\ln\frac{n_2}{\Sigma n_i}+\cdots+n_i\ln\frac{n_i}{\Sigma n_i}\right)$$

$$=RT\Sigma n_i\ln x_i$$

因为 $x_i<1$，所以 $\Delta G=RT\Sigma n_i\ln x_i<0$。

18. 在热力学的发展历史中，还曾提出了其他热力学函数，例如马修(Massieu)函数 J，其定义式为：

$$J\xlongequal{\text{def}}-\frac{U}{T}+S$$

还有普朗克(Plank)函数 K，其定义式为：

$$K\xlongequal{\text{def}}-\frac{H}{T}+S$$

试证明：

$$\mathrm{d}J=\frac{U}{T^2}\mathrm{d}T+\frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}K=\frac{H}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{V}{T}\mathrm{d}p$$

证 令 $J=f(T,U)$，$U=f(S,V)$：

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$$

根据 J 的定义式：

$$\mathrm{d}J=-\mathrm{d}\left(\frac{U}{T}\right)+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{U}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{1}{T}\mathrm{d}U+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{U}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{1}{T}(T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V)+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{U}{T^2}\mathrm{d}T+\frac{p}{T}\mathrm{d}V$$

令 $K=f(H,T)$，$H=f(p,S)$。同上法：

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}K=-d\left(\frac{H}{T}\right)+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{H}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{1}{T}\mathrm{d}H+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{H}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{1}{T}(T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p)+\mathrm{d}S$$

$$=\frac{H}{T^2}\mathrm{d}T-\frac{V}{T}\mathrm{d}p$$

第三章 化 学 势

3.1 内容提要

3.1.1 偏摩尔量

偏摩尔量的定义式：

$$X_i=(\partial X/\partial n_i)_{T,p,n_j} \tag{3-1}$$

其中 X 为系统的任意一个容量性质，n_j 为除 i 以外的其他组分的物质的量。

偏摩尔量的集合公式：

$$X=\Sigma n_i X_i \tag{3-2}$$

3.1.2 化学势

化学势是决定物质传递方向和限度的强度性质，其定义式为：

$$\mu_i=(\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_j}$$

$$=(\partial H/\partial n_i)_{S,p,n_j}=(\partial F/\partial n_i)_{T,V,n_j}=(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j}$$

其中，最常用的是偏摩尔吉布斯自由能：

$$\mu_i=G_i=(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j} \tag{3-3}$$

多组分均相密闭系统在只作体积功条件下的热力学基本公式为：

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\Sigma\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{3-4}$$

化学势判据：等温等压、只作体积功条件下：

$$\Sigma\mu_i\mathrm{d}n_i\leqslant 0 \tag{3-5}$$

将化学势判据用于多相平衡和化学平衡中，得：

多相平衡的条件为：　　$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta}=\cdots\cdots=\mu_i^{\gamma}$　　(3-6)

化学平衡的条件为：$\Sigma\nu_i\mu_i$(产物)$=\Sigma\nu_j\mu_j$(反应物)　　(3-7)

化学势与温度、压力的关系为：

$$(\partial\mu_i/\partial T)_{p,n_j}=-S_i \quad (3\text{-}8)$$

$$(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n_j}=V_i \quad (3\text{-}9)$$

3.1.3　气体物质的化学势

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}(T)+RT\ln(f_i/p^{\ominus}) \quad (3\text{-}10)$$

式中 $\mu_i^{\ominus}(T)$称为气体 i 的标准态化学势。$f_i=\gamma_i p_i$，f_i、γ_i 分别为气体 i 的逸度和逸度系数。标准态为 $p_i=p^{\ominus}$，$\gamma_i=1$ 时理想气体的状态。

3.1.4　溶液中物质的化学势

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}(T,p)+RT\ln a_i \quad (3\text{-}11)$$

因压力对凝聚相的 ΔG 影响很小，所以：

$$\mu_i^{\ominus}(T,p^{\ominus})\approx\mu_i^{\ominus}(T,p)$$

(1) 当 $a_i=\gamma_i(x)x_i$，标准态为 $x_i=1$，$\gamma_i(x)=1$，纯物质 i 的状态；

(2) 当 $a_2=\gamma_2(x)x_2$，标准态为 $x_2=1$，$\gamma_2(x)=1$，仍服从亨利定律的溶质的假想态；

(3) 当 $a_2=\gamma_2(m)m_2/m^{\ominus}$，标准态为 $m_2=m^{\ominus}$，$\gamma_2(m)=1$，同(2)；

(4) 当 $a_2=\gamma_2(C)C_2/C^{\ominus}$，标准态为 $C_2=C^{\ominus}$，$\gamma_2(C)=1$，同(2)。第一种情况适用于溶液中的溶剂或理想溶液中的各物质(理想溶液中各物质的活度系数均等于 1)，其他三种情况适用于溶液中的溶质(稀溶液中各物质的活度系数可近似等于 1)。

通常规定，在任何温度、标准压力下，纯液体、纯固体的活度均为 1，因压力对凝聚相的 ΔG 影响很小，所以，纯液体、纯固体的化

学势就是其标准态化学势；即：

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, p^{\ominus}) \approx \mu_i^{\ominus}(T, p) \tag{3-12}$$

3.1.5 溶液活度的求算

(1) 蒸气压法

溶剂的活度： $$a_1 = p_1 / p_1^* \tag{3-13}$$

挥发性溶质的活度： $$a_i = p_i / k_i \tag{3-14}$$

式中 p_1、p_i 分别为溶剂和溶质的平衡蒸气分压力，p_1^* 为纯溶剂的饱和蒸气压；k_i 为溶质 i 的亨利常数。

(2) 凝固点下降法

$$\ln a_1 = \Delta_{fus} H_m / R \cdot (1/T_f - 1/T_f^*) \tag{3-15}$$

(3)沸点升高法

$$\ln a_1 = \Delta_{vap} H_m / R \cdot (1/T_b^* - 1/T_b) \tag{3-16}$$

(4)渗透压法

$$\ln a_1 = -V_{m,1} \pi / RT \tag{3-17}$$

式中 a_1 为溶剂的活度，$\Delta_{fus}H_m$、$\Delta_{vap}H_m$ 分别为纯溶剂的摩尔凝固热和摩尔汽化热(视为常数)，T_f、T_b 分别为溶液的凝固点和沸点，T_f^*、T_b^* 分别为纯溶剂的凝固点和沸点，$V_{m,1}$为纯溶剂的摩尔体积，π 为溶液的渗透压。(3-15)—(3-17)式适用于不挥发性溶质的溶液。

3.1.6 不挥发性溶质稀溶液的依数性

将(3-15)—(3-17)式用于不挥发性溶质的稀溶液，可以得到下列依数性关系。

凝固点下降： $$\Delta T_f = K_f m_2 \tag{3-18}$$

沸点升高： $$\Delta T_b = K_b m_2 \tag{3-19}$$

渗透压： $$\pi = c_2 RT \tag{3-20}$$

利用不挥发性溶质稀溶液的依数性可以测定溶质的摩尔质量。

3.2 例题分析

例题 3-1 试证明等温等压条件下存在下列关系：

$$\Sigma n_i \mathrm{d}X_i = 0$$

（《物理化学简明教程》第三章习题 3）

证 此式即为著名的 Gibbs-Duhem 公式。解本题的关键是掌握多组分均相密闭系统的热力学基本公式和偏摩尔量的集合公式。

设 $X = f(T, p, n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i, \cdots)$

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_k} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_k} \mathrm{d}p + \Sigma\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i$$

在等温等压的条件下：

$$\mathrm{d}X = \Sigma\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \mathrm{d}n_i = \Sigma X_i \mathrm{d}n_i \qquad (1)$$

由偏摩尔量的集合公式 $X = \Sigma n_i X_i$，得：

$$\mathrm{d}X = \Sigma n_i \mathrm{d}X_i + \Sigma X_i \mathrm{d}n_i \qquad (2)$$

由(1)=(2)，可得：

$$\Sigma n_i \mathrm{d}X_i = 0$$

例题 3-2 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + B/V_m$，其中 B 为常数，试导出该气体的逸度表达式。（《物理化学简明教程》第三章习题 7）

解 选择 $p^* \to 0$（即 $V^* \to \infty$）的状态为参考态，此时 $f^* = p^*$。以 1mol 气体为系统，在温度 T 时，由 p^* 改变至 p，系统的吉布斯自由能改变量为：

$$\Delta G_m = \mu - \mu^* = RT\ln f/f^* = RT\ln f/p^* \qquad (1)$$

解法一 根据状态方程 $p = RT/V_m + B/V_m^2$：

$$dp = d\left(\frac{RT}{V_m} + \frac{B}{V_m^2}\right) = \left(-\frac{RT}{V_m^2} - \frac{2B}{V_m^3}\right)dV$$

$$dG_m = V_m dp = \left(-\frac{RT}{V_m} - \frac{2B}{V_m^2}\right)dV$$

积分：

$$\Delta G_m = \int_{V_m^*}^{V_m}\left(-\frac{RT}{V_m} - \frac{2B}{V_m^2}\right)dV = -RT\ln\frac{V_m}{V_m^*} + 2B\left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*}\right)$$

因 $V_m^* \to \infty$，所以 $1/V_m^* \to 0$，$V_m^* \approx RT/p^*$。

$$\Delta G_m = -RT\ln\frac{V_m}{V_m^*} + \frac{2B}{V_m} = -RT\ln\frac{V_m p^*}{RT} + \frac{2B}{V_m} \qquad (2)$$

(1)=(2)

$$RT\ln\frac{f}{p^*} = -RT\ln\frac{V_m p^*}{RT} + \frac{2B}{V_m}$$

$$RT\ln\frac{fV_m}{RT} = \frac{2B}{V_m}$$

$$f = \frac{RT}{V_m}\exp\left(\frac{2B}{V_m RT}\right)$$

解法二 根据 $G = A + pV$：

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta A_m + \Delta(pV_m) = -\int_{V_m^*}^{V_m} p\,dV + (pV_m - p^* V_m^*)\\ &= -\int_{V_m^*}^{V_m}\left(\frac{RT}{V_m} + \frac{B}{V_m^2}\right)dV + B\left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*}\right)\\ &= -RT\ln\frac{V_m}{V_m^*} + 2B\left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*}\right)\\ &= -RT\ln\frac{V_m p^*}{RT} + \frac{2B}{V_m}\end{aligned}$$

上式同(2)式，所以，$f = \frac{RT}{V_m}\exp\left(\frac{2B}{V_m RT}\right)$。

解法三 根据化学势与温度的关系，对于纯气体：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m\text{，即 } d\mu = V_m dp \qquad (3)$$

纯实际气体的化学势为：$\mu = \mu^\ominus(T) + RT\ln f/p^\ominus$

$$d\mu = RT\mathrm{d}\ln f \tag{4}$$

(3)=(4)

$$V_m \mathrm{d}p = RT\mathrm{d}\ln f$$

$$\int_{p^*}^{p} V_m \mathrm{d}p = RT\int_{\ln f^*}^{\ln f} \mathrm{d}\ln f$$

积分：

$$-RT\ln\frac{V_m p^*}{RT} + \frac{2B}{V_m} = RT\ln\frac{f}{f^*}$$

计算过程同上，$f=\dfrac{RT}{V_m}\exp\left(\dfrac{2B}{V_m RT}\right)$。

例题 3-3 298K 和标准压力下，苯(组分 1)和甲苯(组分 2)混合组成 $x_1=0.8$ 的理想溶液，将 1mol 苯从 $x_1=0.8$ 的状态用甲苯稀释到 $x_1=0.6$ 的状态，求此过程所需的最小功。

解 始态：1mol 苯+1/4mol 甲苯的溶液($x_1=0.8$)，$x$mol 纯甲苯作稀释剂；

终态：1mol 苯+2/3mol 甲苯的溶液($x_1=0.6$)。

则

$$x=(2/3-1/4)\text{mol}=5/12\text{mol}$$

根据 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\Sigma\mu_i\mathrm{d}n_i$ 和 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p-\delta W_r'$，在等温等压下环境对系统作的最小功为：

$$-W_r'=(\Delta G)_{T,p}=\Sigma n_i\mu_i(\text{终态})-\Sigma n_i\mu_i(\text{始态})$$

以纯物质为标准态：

$$\begin{aligned}\Sigma n_i\mu_i(\text{始态}) &= n_1\mu_1+n_2\mu_2+x\mu_2^{\ominus}\\ &=1\times(\mu_1^{\ominus}+RT\ln x_1)+\frac{1}{4}\times(\mu_2^{\ominus}+RT\ln x_2)\\ &\quad+\frac{5}{12}\mu_2^{\ominus}\\ &=\mu_1^{\ominus}+\frac{8}{12}\mu_2^{\ominus}+RT\ln 0.8+\frac{1}{4}RT\ln 0.2\end{aligned}$$

$$\Sigma n_i\mu_i(\text{终态})=n_1\mu_1+n_2\mu_2$$

$=1\times(\mu_1^{\ominus}+RT\ln x_1)+2/3\times(\mu_2^{\ominus}+RT\ln x_2)$

$=\mu_1^{\ominus}+\frac{2}{3}\mu_2^{\ominus}+RT\ln 0.6+\frac{2}{3}RT\ln 0.4$

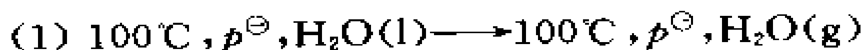
$W_r'=\Sigma n_i\mu_i$(终态)$-\Sigma n_i\mu_i$(始态)

$=RT\ln(0.8/0.6)+\frac{1}{4}RT\ln 0.2-\frac{2}{3}RT\ln 0.4$

$=1230\text{J}$

例题 3-4 水分别处于下列六种状态:(a)100℃,标准压力下的液态;(b)100℃,标准压力下的气态;(c)100℃,2×10^5Pa 下的液态;(d)100℃,2×10^5Pa 下的气态;(e)101℃,标准压力下的液态;(f)101℃,标准压力下的气态。试比较下列情况,哪个大?(1)μ(a)与 μ(b);(2)μ(c)与 μ(a);(3)μ(d)与 μ(b);(4)μ(c)与 μ(d);(5)S(a)与 S(b);(6)μ(e)与 μ(f)。(《物理化学简明教程》第三章思考题 8)

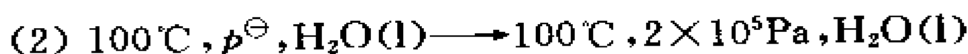
解 本题是比较纯水在六种状态下 μ 的大小,可分为下面三种不同条件:一是等温条件下的简单状态变化;二是等压条件下的简单状态变化,可分别采用 $(\partial\mu/\partial p)_T=V_m$,$(\partial\mu/\partial T)_p=-S_m$ 计算。三是相变化,可参照同物态的化学势进行比较。



(1) 100℃,$p^{\ominus}$,$H_2O(l)\longrightarrow$100℃,$p^{\ominus}$,$H_2O(g)$

(a) (b)

(a)和(b)处于平衡状态,根据相平衡的条件:两相中该物质的化学势相等,所以 $\mu(a)=\mu(b)$。



(2) 100℃,$p^{\ominus}$,$H_2O(l)\longrightarrow$100℃,2×10^5Pa,$H_2O(l)$

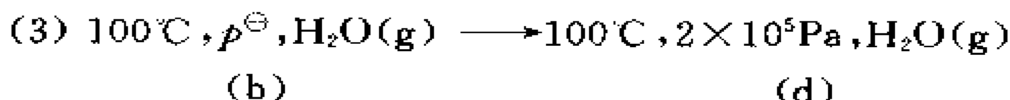
(a) (c)

μ(a)就是 100℃时液态水的标准态化学势,由于压力对凝聚相化学势的影响很小,所以通常情况下 $\mu(T,p)=\mu^{\ominus}(T,p^{\ominus})$。现在要比较其化学势的大小,那就须进行定量计算。等温下,$(\partial\mu/\partial p)_T=V_m$,其中 V_m(l)可看作不随压力变化。

$$\Delta\mu(2)=\mu(c)-\mu(a)=\mu-\mu^{\ominus}=\int V_m(l)\mathrm{d}p$$

$$=V_m(l)\Delta p=1.8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

所以，$\mu(c)>\mu(a)$。

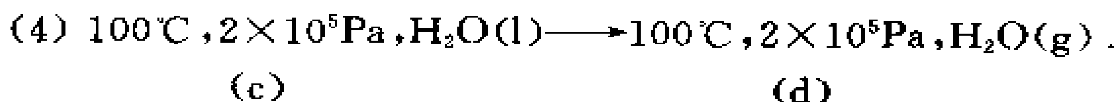


$$(3)\ 100℃, p^{\ominus}, H_2O(g) \longrightarrow 100℃, 2\times10^5\text{Pa}, H_2O(g)$$
$$\qquad\qquad(b)\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad(d)$$

$\mu(b)$就是100℃时气态水的标准态化学势，若$H_2O(g)$看作理想气体：

$$\Delta\mu(3)=\mu(d)-\mu(b)=\mu-\mu^{\ominus}=RT\ln(2\times10^5\text{Pa}/p^{\ominus})$$
$$=2.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

所以，$\mu(d)>\mu(b)$。

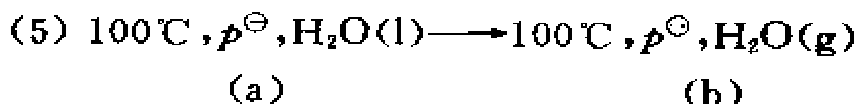


$$(4)\ 100℃, 2\times10^5\text{Pa}, H_2O(l) \longrightarrow 100℃, 2\times10^5\text{Pa}, H_2O(g).$$
$$\qquad\qquad(c)\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad(d)$$

参照(1)可逆相变，$\mu(a)=\mu(b)$。

$$\mu(d)-\mu(c)=[\mu(d)-\mu(b)]-[\mu(c)-\mu(a)]$$
$$=\Delta\mu(3)-\Delta\mu(2)=(2.11\times10^3-1.8)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\approx2.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

所以，$\mu(d)>\mu(c)$。

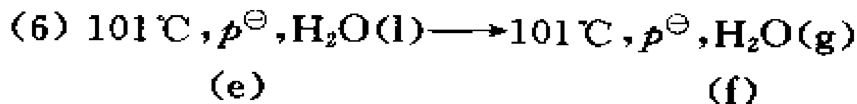


$$(5)\ 100℃, p^{\ominus}, H_2O(l) \longrightarrow 100℃, p^{\ominus}, H_2O(g)$$
$$\qquad\qquad(a)\qquad\qquad\qquad\qquad(b)$$

从熵的统计意义来说，气相的混乱度大于液相，所以：

$$S_m(a)<S_m(b)$$

$$\Delta S_m=S_m(b)-S_m(a)=\Delta_{vap}H_m^{\ominus}/T>0$$



$$(6)\ 101℃, p^{\ominus}, H_2O(l) \longrightarrow 101℃, p^{\ominus}, H_2O(g)$$
$$\qquad\qquad(e)\qquad\qquad\qquad\qquad(f)$$

$\mu(f)$和$\mu(e)$分别是101℃时气态水和液态水的标准态化学势，分别与100℃时气态水和液态水的标准态化学势比较，即与$\mu(b)$、$\mu(a)$比较。等压下，$(\partial\mu/\partial T)_p=-S_m$，当温度变化很小时，熵可看作常数：

$$\mu(f)-\mu(e)=[\mu(f)-\mu(b)]-[\mu(e)-\mu(a)]$$
$$=-S_m(b)\Delta T+S_m(a)\Delta T$$

$$=-[S_m(b)-S_m(a)]\Delta T<0$$

由题(5)解答，$S_m(a)<S_m(b)$，所以，$\mu(f)<\mu(e)$。

例题 3-5 液体 A 和 B 形成理想溶液。现有一含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸气相，放在一个带活塞的气缸内，恒温下将蒸气慢慢压缩。已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.4p^\ominus$ 和 $1.2p^\ominus$，计算：

(1) 当液体开始凝聚出来时的蒸气总压力；

(2) 同温度下，全部液化后的溶液开始气化时的气相组成。

解 (1)液体刚凝聚时呈现两相平衡，气相中的压力与液相中的组成服从拉乌尔定律(理想溶液)，所以气相中的总压力为：

$$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*x_B=0.4p^\ominus x_A+1.2p^\ominus(1-x_A)$$

$$=1.2p^\ominus-0.8p^\ominus x_A \qquad (1)$$

$$y_A=p_A/p=p_A^*x_A/p=0.4$$

$$0.4=\frac{0.4p^\ominus x_A}{1.2p^\ominus-0.8p^\ominus x_A}$$

$$x_A=0.667 \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式，$p=6.76\times10^4\text{Pa}$。

(2) 此时液相组成为 $x_A=0.4$，$x_B=0.6$，根据拉乌尔定律得：

$$y_A=0.18,y_B=0.82$$

例题 3-6 50℃时，取 H_2 和 N_2 的混合气与水在一容器中振荡直至达到平衡，测得气体的总压力为 $1.12\times10^5\text{Pa}$。将气体干燥后，发现含 H_2 体积比值为 35.3%。假设溶液液面上水的蒸气压与纯水的蒸气压相同，为 $1.27\times10^4\text{Pa}$，H_2 和 N_2 的溶解系数(即 50℃、标准压力下，1cm^3 水所能溶解的标准状况下气体的 cm^3 数)分别为 0.016 08 及 0.010 88，试计算溶解在水中的 H_2 和 N_2 质量各为若干？(《物理化学简明教程》第三章习题 15)

解 混合气中各气体的分压力为：

$$p(\text{水蒸气})=1.27\times10^4\text{Pa}$$

$$p(H_2)=[p(\text{总})-p(\text{水蒸气})]x(H_2)$$

$$=[(1.12\times10^5-1.27\times10^4)\times0.353]\text{Pa}$$

$$=3.51\times10^4\text{Pa}$$

$$p(N_2)=6.42\times10^4\text{Pa}$$

H_2 和 N_2 溶解于水形成稀溶液，根据亨利定律可求出 H_2 和 N_2 在水中的浓度。由于题给溶解系数是体积，为计算方便，可将浓度和体积的换算系数并入亨利常数。即：

$$p_2=k_m m_2=k' V_2$$

根据溶解系数，可求出在 100cm^3 水中溶解的 H_2 和 N_2 的质量：

$$V(H_2)=1.608\text{cm}^3,V(N_2)=1.088\text{cm}^3$$

$$\begin{cases}p^{\ominus}(H_2)=k_1'\times1.608\text{cm}^3\\p(H_2)=k_1'\times V(H_2)\end{cases}\quad\begin{cases}p^{\ominus}(N_2)=k_2'\times1.088\text{cm}^3\\p(N_2)=k_2'\times V(N_2)\end{cases}$$

所以

$$V(H_2)=p(H_2)\times1.608\text{cm}^3/p^{\ominus}=0.556\text{cm}^3$$

$$V(N_2)=p(N_2)\times1.088\text{cm}^3/p^{\ominus}=0.691\text{cm}^3$$

$$m(H_2)=(0.556\times2/22\,400)\text{g}=4.97\times10^{-5}\text{g}$$

$$m(N_2)=(0.691\times28/22\,400)\text{g}=8.63\times10^{-4}\text{g}$$

例题 3-7 某稀溶液中，1000g 溶剂中含有溶质 B 的物质的量 n_B 为 m，如果溶液中溶质 B 按反应式 $2B=B_2$ 部分聚合，其平衡常数为 K，试证明：

$$K=\frac{K_b(K_b m-\Delta T_b)}{(2\Delta T_b-K_b m)^2}$$

(《物理化学简明教程》第三章习题 19)

解 反应 $\qquad 2B=B_2$

达平衡时： $m-2m(B_2)\quad m(B_2)\quad m(\text{总})=m-m(B_2)$

$$K=\frac{m(B_2)}{[m-2m(B_2)]^2}$$

沸点升高： $\quad \Delta T_b=K_b m(\text{总})=K_b[m-m(B_2)]$

$$m(B_2)=m-\Delta T_b/K_b=(K_b m-\Delta T_b)/K_b$$

所以

$$K=\frac{(K_bm-\Delta T_b)/K_b}{[m-2(K_bm-\Delta T_b)/K_b]^2}=\frac{K_b(K_bm-\Delta T_b)}{(2\Delta T_b-K_bm)^2}$$

例题 3-8 苯和萘在液态时能形成理想液体混合物，在固态时能形成低共熔混合物。已知苯和萘的熔点分别为 278.5K 和 352.9K，摩尔熔化热分别为 $9.873\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$19.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求低共熔点的温度和组成。

解 分别以苯(组分 1)和萘(组分 2)为溶剂时，理想溶液的熔点与组成的关系为：

$$\ln x_1=\frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},1}}{R}\left(\frac{1}{T^*_{\text{f},1}}-\frac{1}{T_\text{f}}\right) \text{ 和 } \ln x_2=\frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},2}}{R}\left(\frac{1}{T^*_{\text{f},2}}-\frac{1}{T_\text{f}}\right)$$

在 T-x 相图上，这两条熔点线分别随其 x 的增大而下降，在相图上有一交点，此交点即为低共熔点的温度和组成。设低共熔点的温度为 T_f，低共熔点(苯的)组成为 x_1。(萘的组成为 $x_2=1-x_1$)

$$\ln x_1=\frac{9.837\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{278.5}-\frac{1}{T_\text{f}/\text{K}}\right)=4.248-\frac{1183}{T_\text{f}/\text{K}}$$

$$1/(T_\text{f}/\text{K})=3.590\times10^{-3}-8.452\times10^{-4}\ln x_1 \qquad (1)$$

$$\ln x_2=\frac{19.08\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{352.9}-\frac{1}{T_\text{f}/\text{K}}\right)=6.503-\frac{2295}{T_\text{f}/\text{K}}$$

$$1/(T_\text{f}/\text{K})=2.834\times10^{-3}-4.357\times10^{-4}\ln(1-x_1) \qquad (2)$$

(1)=(2)

$$3.590-8.452\times10^{-1}\ln x_1=2.834-4.357\times10^{-1}\ln(1-x_1)$$

化简为：

$$1.94\ln x_1-\ln(1-x_1)=1.735$$

上式可用计算机计算其结果为 $x_1=0.866$，$T_\text{f}=269.4\text{K}$。也可采用尝试法，或采用以下的近似处理：

$$\ln\frac{x_1^{1.94}}{1-x_1}=1.735\approx\ln\frac{x_1^2}{1-x_1}$$

$$x_1^2+5.67x_1-5.67=0$$

$$x_1=0.867, T_f=269.4\text{K}(结果相符)$$

例题 3-9 已知某二元溶液对拉乌尔定律呈正偏差，试判断：

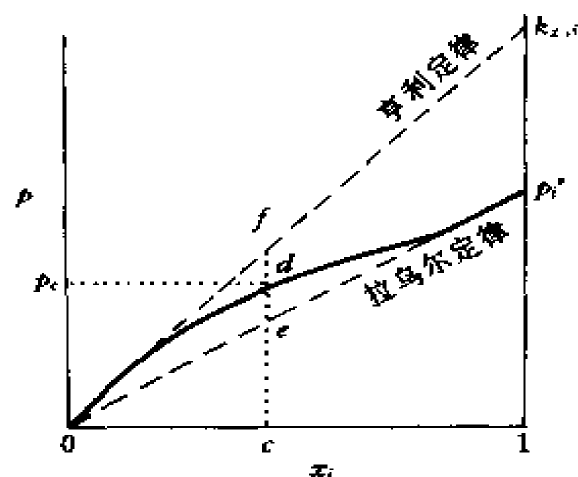
(1) 以 $x_i\to1$ 时 $\gamma_i=1$ 的状态为参考态，其活度系数是大于 1 还是小于 1？

(2) 若以 $x_i\to0$ 时 $\gamma_i=1$ 的状态为参考态，结果又如何？

(3) 由于(1)，(2)的参考态不同，求出的活度 a_i 值也不同，根据公式：

$$\Delta_{\text{mix}}G=RT(n_1\ln a_1+n_2\ln a_2)$$

所求得的 $\Delta_{\text{mix}}G$ 值必然也不同。如何理解？(《物理化学简明教程》第三章思考题 9)



解 溶液对拉乌尔定律呈正偏差，活度与其分压力的关系为 $p_i=p_i^*a_i$，其 p-x 相图如右。

(1) 以 $x_i\to1$ 时 $\gamma_i=1$ 的状态为参考态，$\lim\limits_{x_i\to1}\dfrac{a_i}{x_i}=1$，即以拉乌尔定律为基准($p_i=p_i^*a_i$)。根据定义：

$$\gamma_i=a_i/x_i=p_i/p_i^*x_i$$

当 $p_i=p_c, x_i=x_c$ 时，从图上看出：

$$\gamma_i=p_c/p_i^*x_c=\overline{cd}/\overline{ce}>1$$

(2)若以 $x_i\to0$ 时 $\gamma_i=1$ 的状态为参考态，$\lim\limits_{x_i\to0}\dfrac{a_i}{x_i}=1$，即以亨利定律为基准($p_i=k_{x,i}a_i$)。则：

$$\gamma_i=a_i/x_i=p_i/k_{x,i}x_i=p_c/k_{x,i}x_c=\overline{cd}/\overline{cf}<1$$

$$(3)\Delta_{\text{mix}}G=\Sigma n_i\mu_i(终态)-\Sigma n_i\mu_i(始态)$$

$$=\Sigma n_i[\mu_i^\ominus(\text{sln})+RT\ln a_i]-\Sigma n_i\mu_i^\ominus(\text{l}) \quad ①$$

其中 $\mu_i^{\ominus}(\mathrm{l})$ 是以纯物质 i 作标准态，若 $\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})$ 也以纯物质 i 作标准态时，则 $\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})=\mu_i^{\ominus}(\mathrm{l})$，上式即变为：

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G=RT\Sigma n_i\ln a_i=RT(n_1\ln a_1+n_2\ln a_2) \qquad ②$$

因此以(1)为参考态时，即以纯物质作标准态，用②式计算是对的。若以(2)为参考态，即 $\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})$ 是以 $x_i=1$ 时 $\gamma_i=1$，且服从亨利定律的假想态为标准态，则 $\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})\neq\mu_i^{\ominus}(\mathrm{l})$，因此不能用 ②式计算 $\Delta_{\mathrm{mix}}G$。但仍可用①式计算：

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{mix}}G &=\Sigma n_i[\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})+RT\ln a_i']-\Sigma n_i\mu_i^{\ominus}(\mathrm{l})\\ &=\Sigma n_i[\mu_i^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln(k_{x,i}/p^{\ominus})+RT\ln a_i']-\\ &\quad\Sigma n_i[\mu_i^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln(p_i^*/p^{\ominus})]\\ &=\Sigma n_i[RT\ln(k_{x,i}/p_i^*)+RT\ln a_i']\\ &=RT\Sigma n_i\ln(k_{x,i}a_i'/p_i^*)\\ &=RT[n_1\ln(k_{x,1}a_1'/p_1^*)+n_2\ln(k_{x,2}a_2'/p_2^*)]\end{aligned}$$

其中 a_i、a_i' 是分别以(1)和(2)为参考态时的活度。可见用②式计算时，物质在混合前后的标准态必须一致。而 $a_i=k_{x,i}a_i'/p_i^*$，经换算后，上式又恢复为以(1)为参考态时的活度：$\Delta_{\mathrm{mix}}G=RT(n_1\ln a_1+n_2\ln a_2)$。

例题 3-10 推导在等压条件下，某微溶盐在水中的溶解度与温度的关系(设溶液中物质的 $\gamma=1$)。

解 设溶解度为 m，则溶解达平衡的条件为：

$$\mu_i(\mathrm{s})=\mu_i(\mathrm{sln})$$

所以

$$\mathrm{d}\mu_i(\mathrm{s})=\mathrm{d}\mu_i(\mathrm{sln})$$

在等压条件下，$\mu_i(\mathrm{s})$ 只是温度的函数，$\mu_i(\mathrm{sln})$ 是温度和溶解度的函数，所以：

$$\mathrm{d}\mu_i(\mathrm{s})=(\partial\mu_i(\mathrm{s})/\partial T)_p\mathrm{d}T=-S_{\mathrm{m},i}(\mathrm{s})\mathrm{d}T \qquad (1)$$

$$d\mu_i(\text{sln}) = (\partial\mu_i(\text{sln})/\partial T)_{p,m}dT + [\partial\mu_i(\text{sln})/\partial m]_{p,T}dm$$

由于

$$\mu_i(\text{sln}) = \mu_i^{\ominus}(\text{sln}) + RT\ln(m/m^{\ominus})$$

所以

$$[\partial\mu_i(\text{sln})/\partial m]_{p,T} = RT/m$$

则

$$\mu_i(\text{sln}) = -S_{m,i}(\text{sln})dT + (RT/m)dm \quad (2)$$

(1)=(2)

$$[S_{m,i}(\text{sln}) - S_{m,i}(\text{s})]dT = RT d\ln(m/m^{\ominus})$$

$$d\ln(m/m^{\ominus}) = (\Delta S_m/RT)dT = (\Delta H_m/RT^2)dT$$

式中 ΔS_m 为该微溶盐的摩尔溶解熵，ΔH_m 为摩尔溶解热，若在温度变化范围不太大的条件下，ΔH_m 可视为常数，则上式不定积分可得：

$$\ln(m/m^{\ominus}) = -\Delta H_m/RT + C$$

式中 C 为积分常数，可由已知条件确定。

3.3 习题解答

习题 1 25℃和标准压力时，有一物质的量分数为 0.4 的 CH_3OH 的水混合物。如果往大量的此混合物中加 1mol H_2O，混合物体积增加 $17.35cm^3$；如果往大量的此混合物中加 1mol CH_3OH，混合物体积增加 $39.01cm^3$。试计算将 0.4mol 的 CH_3OH 和 0.6mol H_2O 混合时，此混合物的体积为若干？此过程中体积的变化为若干？已知 25℃、$p^{\ominus}$ 时 $CH_3OH(l)$ 的密度为 $0.7911g \cdot cm^{-3}$，$H_2O(l)$ 的密度为 $0.9971g \cdot cm^{-3}$。

解 $V(H_2O) = 17.35cm^3 \cdot mol^{-1}$，

$V(CH_3OH) = 39.01cm^3 \cdot mol^{-1}$

$$V = V(H_2O)x(H_2O) + V(CH_3OH)x(CH_3OH) = 26.01\text{cm}^3$$

混合前的体积为：

$$[(18/0.9971)\times 0.6 + (32/0.7911)\times 0.4]\text{cm}^3 = 27.01\text{cm}^3$$

$$\Delta V = 1.00\text{cm}^3$$

习题 2 有一H_2O和C_2H_5OH形成的均相混合物，H_2O的物质的量分数为0.4，C_2H_5OH的偏摩尔体积为$57.5\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，混合物的密度为$0.8494\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。试计算此混合物中$H_2O$的偏摩尔体积。

解 溶液的体积：

$$V = m/\rho = [(0.4\times 18 + 0.6\times 46)/0.8494]\text{cm}^3 = 40.97\text{cm}^3$$

$$V(H_2O) = [V - V(C_2H_5OH)x(C_2H_5OH)]/x(H_2O)$$
$$= 16.18\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 3 见例题 3-1。

习题 4 指出下列各量哪些是偏摩尔量，哪些是化学势。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j};\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j};\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j};\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j};$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j};\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j};\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

解 偏摩尔量：$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j};\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j};\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$

化学势：$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j};\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j};\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$

习题 5 试证明：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$$

解 从定义 $A = G - pV$

$$\text{d}A = \text{d}G - p\text{d}V - V\text{d}p$$

将 $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p + \Sigma\mu_i\text{d}n_i$ 代入上式：

$$dA = -SdT - pdV + \Sigma\mu_i dn_i \tag{1}$$

令 $A = f(T, V, n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots)$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_k} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_k} dV + \Sigma\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i$$

$$= -SdT - pdV + \Sigma\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} dn_i \tag{2}$$

(1)=(2)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$$

同理可证明：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}$$

习题 6　试证明：

(1) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -S_i$;

(2) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_i$;

(3) $\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p = -C_{p,i}$;

(4) $\mu_i = H_i - TS_i$

解

(1) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_{T,p,n_j}$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -S_i$$

(2) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_{T,p,n_j}$

$$=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=V_i$$

(3) $$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}\right)_p=\left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_{T,p,n_j}$$

$$=\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=C_{p,i}$$

(4) $$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}=\left[\frac{\partial}{\partial n_i}(H-TS)\right]_{T,p,n_j}=H_i-TS_i$$

习题 7 见例题 3-2。

习题 8 某气体的状态方程是 $pV_m(1-\beta p)=RT$，其中 β 只是 T 的函数，其值很小。证明该气体的逸度系数约等于 $2p-p$(理想)。(提示：p(理想)$=RT/V_m$)

解 选择 $p^*\to 0$ 为参考态，$f^*=p^*$。

根据 $(\partial\mu/\partial p)_T=V_m$ 和 $\mu=\mu^\ominus(T)+RT\ln(f/p^\ominus)$：

$$d\mu=V_m dp=d(\mu^\ominus(T)+RT\ln(f/p^\ominus))$$

$$\frac{RT}{p(1-\beta p)}dp=RT d\ln f$$

积分

$$RT\int_{\ln f^*}^{\ln f}d\ln f=RT\int_{p^*}^{p}\frac{1}{p(1-\beta p)}dp$$

$$\ln\frac{f}{f^*}=\ln\frac{p}{p^*}-\ln\frac{1-\beta p}{1-\beta p^*}$$

因 $f^*=p^*$，$p^*\to 0$，所以上式变为：

$$\ln f=\ln\frac{p}{1-\beta p}$$

$$f=\frac{p}{1-\beta p}=\frac{p(1+\beta p)}{1-(\beta p)^2}\approx p(1+\beta p)$$

因为 p(理想)$=RT/V_m=p(1-\beta p)$，所以：

$$f=2p-p(\text{理想})$$

习题 9 20℃时，从一组成为 $n(NH_3):n(H_2O)=1:8.5$ 的大量溶液中取出 1mol NH_3 转移到另一组成为 $n(NH_3):n(H_2O)=1:21$ 的大量溶液中，求此过程的 ΔG。

解 $\Delta G_m=\mu_i(2)-\mu_i(1)=RT\ln(x_2/x_1)$

$$=RT\ln(9.5/22)=-2.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 10 在 20℃、$p^{\ominus}$下，将 1mol NH_3 溶于组成为 $1(NH_3):21(H_2O)$ 的大量溶液中，已知该溶液中氨的蒸气压为 3.60×10^3Pa，求此过程的 ΔG。

解 $\Delta G_m=\mu_i(\text{sln})-\mu_i^{\ominus}(\text{g})=RT\ln(p_i/p^{\ominus})$

$$=RT\ln(3.60/100)=-8.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 11 20℃时，纯 C_6H_6 和纯 $C_6H_5CH_3$ 的蒸气压分别为 9.92×10^3Pa 和 2.93×10^3Pa，若混合等质量的 C_6H_6 和 $C_6H_5CH_3$ 形成理想溶液。试求在蒸气相中：(1)C_6H_6 的分压力；(2)$C_6H_5CH_3$ 的分压力；(3)蒸气总压力；(4)C_6H_6 和 $C_6H_5CH_3$ 在气相中的物质的量分数。

解 液相组成：$x(C_6H_6)\dfrac{M(C_6H_5CH_3)}{M(C_6H_5CH_3)+M(C_6H_6)}=0.541$

(1) $p(C_6H_6)=p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)=(9.92\times0.541)\text{kPa}=5.37\text{kPa}$

(2) $p(C_6H_5CH_3)=p^*(C_6H_5CH_3)x(C_6H_5CH_3)=(2.93\times0.459)\text{kPa}=1.34\text{kPa}$

(3) $p(\text{总})=p(C_6H_6)+p(C_6H_5CH_3)=6.71\text{kPa}$

(4) $x(C_6H_6,\text{g})=p(C_6H_6)/p(\text{总})=0.80$，$x(C_6H_5CH_3,\text{g})=0.20$

习题 12 如果纯 A 的物质的量为 n_A，纯 B 的物质的量为 n_B，两者混合形成理想溶液，证明此混合过程：

$$\Delta_{mix}G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

证
$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G &= \Sigma n_i\mu_i(\text{混合后}) - \Sigma n_i\mu_i(\text{混合前}) \\ &= n_A\mu_A + n_B\mu_B - n_A\mu_A^{\ominus} - n_B\mu_B^{\ominus} \\ &= n_A(\mu_A - \mu_A^{\ominus}) + n_B(\mu_B - \mu_B^{\ominus}) \\ &= RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)\end{aligned}$$

习题 13 两种挥发性液体 A 和 B 混合形成理想溶液。某温度时溶液上面的蒸气总压力为 5.41×10^4Pa，气相中 A 的物质的量分数为 0.450，液相中为 0.650。求此温度时纯 A 和纯 B 的蒸气压。

解 $p_A = p(\text{总})\times x_A(\text{g}) = p_A^* x_A(\text{sln})$

$$p_A^* = p(\text{总})x_A(\text{g})/x_A(\text{sln}) = 3.75\times10^4\text{Pa}$$

同理

$$p_B^* = p(\text{总})x_B(\text{g})/x_B(\text{sln}) = 8.50\times10^4\text{Pa}$$

习题 14 HCl 溶于氯苯中的亨利常数 $k_m = 4.44\times10^4\text{Pa}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求当氯苯溶液中含 HCl 的质量分数为 1.00%时，溶液上面 HCl 的分压力为多少？

解 $p = k_m m = 4.44\times10^4\times\dfrac{10}{36.5\times0.99}\text{Pa} = 1.23\times10^4\text{Pa}$

习题 15 见例题 3-6。

习题 16 在某种情况下需要配制 25kg 的甘油水溶液，此溶液必须在 -17.8℃时不致结冰。设此溶液为理想溶液，试计算最少需用甘油多少千克？（甘油的摩尔质量为 $92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，冰的熔化热为 $6025\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$）。

解
$$\begin{aligned}\ln x(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) \\ &= \frac{6025}{8.314}\left(\frac{1}{273.2} - \frac{1}{255.4}\right)\end{aligned}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0.831$$

设需甘油的质量为 m：

$$\frac{25-m/\text{kg}}{18}\bigg/\left(\frac{m/\text{kg}}{92}+\frac{25-m/\text{kg}}{18}\right)=0.831$$

$$m=12.7\text{kg}$$

习题 17 0.900g HAc 溶解在 50.0 g H_2O 中的溶液，其凝固点为 −0.558℃。2.32g HAc 溶解在 100g C_6H_6 中的溶液，其凝固点较纯 C_6H_6 降低了 0.970℃。试分别计算 HAc 在 H_2O 中和 C_6H_6 中的摩尔质量，并解释二者的摩尔质量为什么不同。

解 $K_f(H_2O)=1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，$K_f(C_6H_6)=5.12\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

在 H_2O 中：$M_2=K_f(H_2O)\dfrac{W_2}{W_1\Delta T_f}=60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

在 C_6H_6 中：$M_2=K_f(C_6H_6)\dfrac{W_2}{W_1\Delta T_f}=122\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

结果说明 HAc 在 C_6H_6 中是二聚体$(HAc)_2$。

习题 18 某溶液为 22.5g 水中含有 0.450g 尿素($CO(NH_2)$)。该溶液的沸点为 100.17℃。求水的沸点升高系数 K_b，并与理论值 $0.513\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$相比较。

解 $\Delta T_b=K_b m$

$$K_b=\Delta T_b/m=\left(0.17\bigg/\frac{0.450\times1000}{22.5\times60}\right)\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=0.510\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

与理论值 $0.513\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$基本一致。

习题 19 见例题 3-7。

习题 20 在 1000cm^3 二氧六环中溶解有 4.00g 聚氯乙烯，此溶液在 27℃时的渗透压为 64.8Pa，试计算此聚合物的摩尔质量为若干？

解 $M_2=\dfrac{W_2}{\pi V}RT$

$$=\left(\frac{4.00}{64.8\times1000\times10^{-6}}\times8.314\times300\right)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.54\times10^5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 21 人的血浆凝固点为−0.56℃，求人体中血浆的渗透压为若干(人体温度为37℃)?

解 $\Delta T_f = K_f m_2$

$$m_2 = \frac{\Delta T_f}{K_f}$$

$$\pi = cRT = m_2 \times 10^3 RT = \frac{\Delta T_f \times 10^3}{K_f} RT = 7.76 \times 10^5 \mathrm{Pa}$$

习题 22 某含有不挥发性溶质的理想水溶液，其凝固点为−1.5℃，试求算该溶液的(1)正常沸点；(2)25℃时的蒸气压(该温度时纯水的蒸气压为 3.17×10^3Pa)；(3)25℃时的渗透压。(已知冰的熔化热为 6.03kJ·mol^{-1}；水的汽化热为 40.7kJ·mol^{-1}，设二者均不随温度而变化。)

解 (1) $\ln x_1 = \frac{\Delta_{fus} H_m \cdot \Delta T_f}{R T_f^* T_f} = \frac{\Delta_{vap} H_m \Delta T_b}{R T_b^{*2}}$

$$\Delta T_b = 0.42\mathrm{K}, t_b = 100.42℃$$

(2) 通过(1)的计算得 $x_1 = 0.986$。

$$p_1 = p_1^* x_1 = 3.17 \times 10^3 \times 0.986\mathrm{Pa} = 3.12 \times 10^3 \mathrm{Pa}$$

(3) $\pi = c_2 RT = \left[\frac{(1-0.986) \times 10^6}{18 \times 0.986} \times 8.314 \times 298\right]\mathrm{Pa}$

$$= 2.00 \times 10^6 \mathrm{Pa}$$

习题 23 氯仿和丙酮混合形成溶液，其中丙酮的物质的量分数 $x_2 = 0.713$。在28℃时，溶液的总蒸气压为 2.94×10^4Pa，蒸气中丙酮的物质的量分数 $y_2 = 0.818$。该温度时，纯氯仿的蒸气压为 2.96×10^4Pa。求该溶液中氯仿的活度 a_1 和活度系数 γ_1。

解 $a_1 = \frac{p_1}{p_1^*} = \frac{p(总)(1-y_2)}{p_1^*} = 0.181$

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{a_1}{1-x_2} = 0.630$$

习题 24 15℃时，将 1mol NaOH 和 4.559mol 水混合形成的

溶液的蒸气压为 596Pa，而纯水的蒸气压为 1705Pa。求：(1)该溶液中水的活度；(2)该溶液的沸点；(3)在该溶液中和在纯水中，水的化学势相差多少？

解 (1) $a_1=\frac{p_1}{p_1^*}=\frac{596}{1705}=0.350$

(2) $\ln a_1=\frac{\Delta_{vap}H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_b}-\frac{1}{T_b^*}\right)$

$$\ln 0.35=\frac{40.7\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{(T_b/K)}-\frac{1}{373}\right)$$

$$T_b=405K$$

(3) $\Delta\mu_1=\mu_1(纯水)-\mu_1(溶液)$

$$=\mu_1^{\ominus}-(\mu_1^{\ominus}+RT\ln a_1)$$

$$=-RT\ln a_1=2514J$$

习题 25 100g 水中溶解 29g NaCl 形成的溶液，在 100℃时的蒸气压为 8.29×10^4Pa，求此溶液在 100℃时的渗透压。(100℃时水的密度为 $1.043cm^3\cdot g^{-1}$)

解 $a_1=\frac{p_1}{p_1^*}=\frac{p_1}{p^{\ominus}}$

$$\ln a_1=-\frac{\pi V_{m,1}^*}{RT}$$

所以

$$\pi=-\frac{RT}{V_{m,1}^*}\ln\frac{p_1}{p^{\ominus}}=3.32\times10^7Pa$$

3.4 思考题解答

1. 某溶液中物质 i 的偏摩尔体积是否是 1mol 物质 i 在溶液中所占的体积？为什么？

解 不是。偏摩尔体积的定义式为 $V_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$，其意义是

在一定温度和压力下，某一定浓度的溶液中，1mol i 组分对系统总体积的贡献。不能把 V_i 理解为分体积，因为在有的系统中，V_i 是负值，意味着 i 物质的加入，会引起总体积的减少。

2. 偏摩尔量是强度性质，应该与物质的数量无关，但浓度不同时其值亦不同，如何理解。

解 偏摩尔量是与 T、p 及浓度有关的强度性质，当 T、p 及浓度一定时，它与物质的数量无关。

3. 稀溶液中，若溶剂遵守拉乌尔定律，则溶质亦遵守亨利定律。如何以分子观点解释这一规律？

解 当溶剂遵守拉乌尔定律时，意味着溶剂分子周围的环境与纯溶剂几乎相同，只有极少的溶质分子。因此，对溶质分子来说，其周围亦几乎都是溶剂分子，溶质分子处于一个稳定的分子作用环境中，故其遵守亨利定律。

4. 理想溶液中物质 i 的 $V_i = V_{m,i}^*$，$H_i = H_{m,i}^*$，那末是否可以推论 $G_i = G_{m,i}^*$，$S_i = S_{m,i}^*$？

解 不能。理想溶液中物质的化学势为：

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln x_i$$

可写为

$$G_i = G_{m,i}^* + RT\ln x_i \neq G_{m,i}^*$$

$$S_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mu_i^{\ominus}}{\partial T}\right)_p - \left[\frac{\partial\ (RT\ln x_i)}{\partial T}\right]_p$$

$$= S_{m,i}^* - R\ln x_i \neq S_{m,i}^*$$

5. 纯 A 的物质的量为 n_A，纯 B 的物质的量为 n_B，两者混合形成理想溶液，试证明此混合过程：

$$\Delta_{mix}S = -R(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B)$$

证 根据上题的结果：

$$S_i = S_{m,i}^* - R\ln x_i$$

$$\Delta_{mix}S = \sum n_i(S_i - S_{m,i}^*)$$
$$= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

6. 试证明在两种物质组成的溶液中，溶质的物质的量分数 x_2、质量摩尔浓度 m 和体积摩尔浓度 c 三者之间存在下列关系：

$$x_2 = \frac{cM_1}{\rho - cM_2 + cM_1} = \frac{mM_1}{1 - mM_2 + mM_1}$$

其中 ρ 为溶液的密度，M_1 和 M_2 分别为溶剂和溶质的摩尔质量。并进一步证明在溶液很稀时，上式可简化为：

$$x_2 = \frac{cM_1}{\rho^*} = mM_1$$

其中 ρ^* 为纯溶剂的密度。

证 对于 1m^3 溶液，$n_2 = c$，$n_1 = \frac{\rho - cM_2}{M_1}$。则：

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{c}{c + \frac{\rho - cM_2}{M_1}} = \frac{cM_1}{\rho - cM_2 + cM_1} \tag{1}$$

对于 1kg 溶液，$n_2 = m$，$n_1 = \frac{1 - mM_2}{M_1}$。

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{\frac{1 - mM_2}{M_1} + m} = \frac{mM_1}{1 - mM_2 + mM_1} \tag{2}$$

当溶液很稀时，$c \to 0$，$m \to 0$，$\rho \to \rho^*$。则：

$$\rho - cM_2 + cM_1 \to \rho^*, \quad 1 - mM_2 + mM_1 \to 1$$

$$x_2 = \frac{cM_1}{\rho^*} = mM_1$$

7. 可由溶剂的活度 a_1 求算溶质的活度 a_2，试证明 a_1 和 a_2 之间存在下列关系：

$$x_1\mathrm{d}\ln a_1+x_2\mathrm{d}\ln a_2=0$$

式中 x_1 和 x_2 分别是溶剂和溶质的物质的量分数。

证 根据 Gibbs-Duhem 公式(例题 3-1):

$$\sum n_i\mathrm{d}\mu_i=0$$

对溶液中的任一组分:

$$\mu_i=\mu_i^{\ominus}(\mathrm{sln})+RT\ln a_i$$

等温等压下,$\mathrm{d}\mu_i=RT\mathrm{d}\ln a_i$,故:

$$\sum n_i\mathrm{d}\ln a_i=0$$

两边同除以 n(总),即:

$$\sum x_i\mathrm{d}\ln a_i=0$$

对于两组分系统:

$$x_1\mathrm{d}\ln a_1+x_2\mathrm{d}\ln a_2=0$$

8. 见例题 3-4。

9. 见例题 3-9。

10. $\Delta T_f=K_fm_2$,$\Delta T_b=K_bm_2$,$\pi=cRT$。三式分别表示稀溶液中溶质的浓度与凝固点降低、沸点升高和渗透压之间的关系,是否可以对此三式中的浓度进行校正后应用于非理想溶液?即表示为 $\Delta T_f=K_fa_2$,$\Delta T_b=K_ba_2$ 和 $\pi=RTa_2$,为什么?

解 不能。这三个公式导出过程中应用了 $x_2=1-x_1$ 和 $\ln(1-x_2)\approx-x_2$ 以及 $x_2\approx m_2M$ 等近似式。但对活度来说 $a_2\neq1-a_1$,如果浓度不是很小,上面两个近似式也不成立,所以不能简单地将三式中的浓度校正为活度。

11. 试归纳气体和溶液中各物质的标准态,指出哪些是真实态?哪些是假想态?并指出各自的参考态是何状态?

解 (1) 对纯气体,其标准态为压力 $p^{\ominus}$、任意指定温度下且具有理想气体行为的状态。对真实气体来说是假想态。

(2) 对混合气体中气体 i,其标准态为该气体单独存在、压力为 $p^{\ominus}$、任意指定温度 T 且具有理想气体行为的状态。对真实气体来说是假想态。参考态为 $p\to0$,$f=1$ 状态。

(3) 对理想溶液，物质 i 的标准态为温度 T、压力 p 下的纯态。参考态同标准态。

(4) 对于稀溶液和非理想溶液：溶剂的标准态为 T、p 下的纯溶剂。溶质的标准态为 T、p 下，$x_2=1$，$\gamma_2(x)=1$；$m=m^{\ominus}$，$\gamma_2(m)=1$ 和 $c=c^{\ominus}$，$\gamma_2(c)=1$ 的且符合亨利定律的假想态。参考态为 $x_2\rightarrow 0$ 时 $\gamma_2(x)=1$；$m\rightarrow 0$ 时 $\gamma_2(m)=1$；$c\rightarrow 0$ 时 $\gamma_2(c)=1$。

第四章　化学平衡

4.1　内容提要

4.1.1　化学平衡的条件

在等温等压、只作体积功的条件下，化学平衡的条件为：

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Sigma \nu_i \mu_i = 0 \tag{4-1}$$

化学反应等温式：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_a \tag{4-2}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = - RT\ln K^{\ominus} \tag{4-3}$$

其中 $Q_a = \Pi a_i$，称为活度商；$K^{\ominus}$称为反应的标准平衡常数或热力学平衡常数。

依据吉布斯自由能判据可判断反应进行的方向。在温度、压力一定的条件下：

$\Delta_r G_m < 0$，即 $Q_a < K^{\ominus}$时，反应正向进行；

$\Delta_r G_m > 0$，即 $Q_a > K^{\ominus}$时，反应逆向进行；

$\Delta_r G_m = 0$，即 $Q_a = K^{\ominus}$时，反应达到平衡。

值得注意的是：(1) 判断反应进行的方向和限度的依据只能是 $\Delta_r G_m$ 值而不能是 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的大小可以用来估计反应的趋势，但不能是判断的准确依据，除非 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r G_m$；(2) 对于确定的反应来说，$\Delta_r G_m$ 有确定值，但 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 不是确定值，其值与标准态的选择有关，有一定的人为性。

4.1.2 化学反应的平衡常数

由(4-3)式，化学反应的标准平衡常数可表示为：

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) \quad (4\text{-}4)$$

值得注意的是：(1)$K^{\ominus}$无量纲；(2) $K^{\ominus}$值与反应方程式的写法有关；(3) $K^{\ominus}$值亦与标准态选择有关；(4) $K^{\ominus}$与常用的经验平衡常数之间的关系因具体反应而异，对于理想气体反应：

$$K^{\ominus} = K_p(p^{\ominus})^{-\Delta\nu} = K_x(p/p^{\ominus})^{\Delta\nu} = K_c(RT/p^{\ominus})^{\Delta\nu} \quad (4\text{-}5)$$

有些经验平衡常数有量纲。

4.1.3 平衡常数的测定与求算

采用各种有效的实验方法，直接或间接测定反应系统平衡时的组成，进而推算平衡常数，这是测定平衡常数的基本出发点，但对于具体反应，采用何种实验方法有效，要作具体分析。

依据热力学原理求算化学反应的平衡常数，首先是算出反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，然后依据(4-4)式求出 $K^{\ominus}$。求算反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 常用下列方法：

(1) 由物质的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 求算反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$：

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Sigma\nu_i \Delta_f G_{m,i}^{\ominus}(\text{产物}) - \Sigma\nu_j \Delta_f G_{m,j}^{\ominus}(\text{反应物}) \quad (4\text{-}6)$$

(2) 由物质的标准生成热 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和标准熵 $S_m^{\ominus}$ 分别求出反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，然后再算出反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$：

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} \quad (4\text{-}7)$$

(3) 依据热化学原理，组合某些已知 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的反应，推算欲求反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

此外还有电化学方法和统计热力学方法，将在后续有关章节中介绍。

4.1.4 各种因素对化学平衡的影响

各种因素对化学平衡的影响可分为两类：一类是直接影响平衡常数，如温度；另一类对平衡常数无影响，但能影响平衡组成，如压力、浓度、惰性气体等。严格而论，压力对有凝聚相（液体，固体）参加的反应的平衡常数有一定影响，但在通常情况下，影响甚微，常可忽略不计。

温度对平衡常数的影响与反应有关，其关系为：

$$\left(\frac{\partial \ln K^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} \tag{4-8}$$

对于吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，温度升高，$K^{\ominus}$增大；

对于放热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}<0$，温度升高，$K^{\ominus}$减小。

若温度变化范围不算太大，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 可视为常数，积分(4-8)式可得：

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{4-9}$$

或

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + C \tag{4-10}$$

依据(4-9)式，可由 $K^{\ominus}(T_1)$求算 $K^{\ominus}(T_2)$；依据(4-10)式，以 $\ln K^{\ominus}$对 $1/T$ 作图应得直线，由其斜率可求算反应热 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

4.1.5 平衡常数的应用

平衡常数的主要应用可分为两大类：一类是依据平衡常数求算反应系统的平衡组成，包括求算一定物质的分解压力、分解温度和平衡转化率等，进而指示如何按照需要控制反应的条件；另一类是依据实验测定的平衡常数求算反应的热力学数据，包括 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 等。

4.2 例 题 分 析

例题 4-1 有反应 $3C(s)+2H_2O(g)=CH_4(g)+2CO(g)$，试讨论一定温度时，下列情况下平衡移动的方向，并简要说明理由。(《物理化学简明教程》第四章思考题 10)

(1) 采用压缩的方法使系统压力增大；

(2) 充入氮气但保持系统总体积不变；

(3) 充入氮气但保持系统总压力不变；

(4) 充入水蒸气但保持系统总压力不变；

(5) 向反应系统加炭并保持系统总压力不变。

解 对于反应 $3C(s)+2H_2O(g)=CH_4(g)+2CO(g)$：

$$K^{\ominus}=K_p(p^{\ominus})^{-\Delta\nu}=K_n[p/(p^{\ominus}\Sigma n_i)]^{\Delta\nu}$$

$\Delta\nu_i$ 系指反应前后气体分子的改变数，对于此反应，炭是固体，其余均为气体，所以 $\Delta\nu=(2+1)-2=1$。

$$K_n=\frac{n(CH_4)n^2(CO)}{n^2(H_2O)}$$

严格而论，K_n 不是平衡常数，但其值的变化标志平衡移动的方向，K_n 增大则说明平衡时反应物分子数减小，产物分子数增大，平衡正向移动；反之，K_n 减小则平衡逆向移动。由于温度一定，$K^{\ominus}$保持不变。

(1) 系统压力增大，即 p 变大，而 Σn_i 不变，$K^{\ominus}$不变，K_n 必然减小，所以平衡逆向移动。

(2) 充入氮气但保持系统总体积不变，设气体均为理想气体，则 $pV=\Sigma n_iRT$，即 $p/\Sigma n_i=RT/V$，由于 RT/V 值不变，$p/\Sigma n_i$ 亦不变，所以 K_n 保持不变，平衡不会移动。值得注意的是，系统总体积 V 不变，充入氮气必然会增大系统压力，但与(1) 不同，由于充入氮气，Σn_i 亦随之增大。

(3) 充入氮气但保持系统总压力不变，即 p 不变，而 Σn_i 增大，

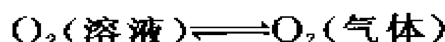
故 K_n 必然随之增大，所以平衡正向移动。

(4) 充入水蒸气但保持系统总压力不变，就是在 p 一定的条件下加大反应物浓度，所以平衡正向移动。

(5) 在 p 一定的条件下向反应系统加炭，炭是反应物，但炭是固体，只要有其存在，无论其数量多少，对 $K^\ominus$ 或 K_n 均没有影响，所以平衡也不会发生移动。

例题 4-2 20℃时，O_2 在水中的亨利常数 $k_m=3.93\times10^6 kPa\cdot kg\cdot mol^{-1}$，求 30℃时空气中 O_2 在水中的溶解度。已知 293～303K 之间 O_2 在水中的溶解热为 $-13.04kJ\cdot mol^{-1}$。

解 亨利常数可看成下列平衡的经验平衡常数：



$$O_2(溶液)\rightleftharpoons O_2(气体)$$

$$k_m=\frac{p(O_2)}{m(O_2)}$$

因此，该题实质上是讨论温度对平衡常数的影响：

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$=\frac{13\ 040}{8.314}\left(\frac{1}{293.2}-\frac{1}{303.2}\right)=0.1764$$

$$k_2=4.69\times10^6 kPa\cdot kg\cdot mol^{-1}$$

由亨利常数可求平衡时溶液中 O_2 的浓度：

$$p(O_2)=101.325kPa\times0.21=21.28kPa$$

$$m(O_2)=\frac{p(O_2)}{k_2}=4.5\times10^{-6}mol\cdot kg^{-1}$$

例题 4-1 和例题 4-2 显示了压力、温度、惰性气体对平衡的影响。本题还可以推广，用来计算温度对固体溶解度、液体蒸气压及固体分解压的影响。

例题 4-3 反应 $NH_2COONH_4(s)\rightleftharpoons 2NH_3(g)+CO_2(g)$ 在 30℃时的 $K^\ominus=6.55\times10^{-4}$，试求 NH_2COONH_4 的分解压力。

解 固体物质分解生成气体物质，达到平衡时，其气体产物的总压力称为该固体物质的分解压力，对于只生成一种气体产物的

反应，其分解压力就是该气体产物的平衡分压力，但对于生成两种或两种以上气体产物的反应，其分解压力则是气体产物平衡分压力的总和。

设 NH_2COONH_4 的分解压力为 p，则：

$$p = p(NH_3) + p(CO_2)$$

由方程式可知，$p(NH_3) = 2p(CO_2)$，所以：

$$p(NH_3) = \frac{2}{3}p, p(CO_2) = \frac{1}{3}p$$

$$K^{\ominus} = \left[\frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}}\right]^2\left[\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\right]$$

$$= \frac{4}{27}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^3 = 6.55 \times 10^{-4}$$

解之得

$$p/p^{\ominus} = 0.164, p = 1.64 \times 10^4 Pa$$

例题 4-4 已知 298K 时的下列数据：

	$BaCO_3(s)$	$BaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$	−1219	−558	−393
$S_m^{\ominus}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	112.1	70.3	213.6

试求算：

(1) 298K 时 $BaCO_3$ 分解反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$；

(2) 298K 时 $BaCO_3$ 的分解压力；

(3) 假设分解反应的 $\Delta C_p = 0$，求 $BaCO_3$ 的分解温度；

(4) 若已知分解反应的 $\Delta C_p = 4.0 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，求 1000K 时 $BaCO_3$ 的分解压力。(《物理化学简明教程》第四章习题 30)

解 通常将固态或液态化合物分解时所产生的气体总压力称为分解压力，将分解压力等于标准压力时所对应的温度称为分解温度。对于分解反应：



$$BaCO_3(s) = BaO(s) + CO_2(g)$$

(1) 由题给数据，298K 时：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(BaO,s) + \Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) - \Delta_f H_m^\ominus(BaCO_3,s)$$
$$= (-558 - 393 + 1219)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= 268kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(BaO,s) + S_m^\ominus(CO_2,g) - S_m^\ominus(BaCO_3,s)$$
$$= (70.3 + 213.6 - 112.1)J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$
$$= 171.8J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$
$$= (288 \times 10^3 - 298 \times 171.8)J \cdot mol^{-1}$$
$$= 217kJ \cdot mol^{-1}$$

(2) 该分解反应只产生一种气体，所以平衡时 CO_2 的压力 $p(CO_2)$就是分解压力。该反应的标准平衡常数：

$$K^\ominus = p(CO_2)/p^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT) = 9.16 \times 10^{-39}$$
$$p(CO_2) = K^\ominus p^\ominus = 9.16 \times 10^{-34}Pa$$

(3) 假设分解反应的 $\Delta C_p = 0$，则意味着反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均为常数。设其分解温度为 T，根据分解温度的定义，该温度下 $p(CO_2) = p^\ominus$，所以：

$$K^\ominus = p(CO_2)/p^\ominus = 1$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = 0$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 0$$

即 $T = \Delta_r H_m^\ominus/\Delta_r S_m^\ominus = (268 \times 10^3/171.8)\ K = 1560K$

此即 $BaCO_3$ 的分解温度。如果不是 $\Delta C_p = 0$ 的情形，那就必须先将 $\Delta_r H_m^\ominus = f(T)$及 $\Delta_r S_m^\ominus = f(T)$的函数形式代入上式，然后再求解分解温度，切不可取任何温度下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$ 值代入上式。

(4) 已知 $\Delta C_p = 4.0J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，欲求 1000K 时 $BaCO_3$ 的分解压力，通常有两种方法。

解法一　先求出 1000K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$，再求 $K^\ominus(1000K)$。

$$\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta C_p(1000 - 298)$$
$$= (268 + 4.0 \times 702 \times 10^{-3})\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 271\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta C_p \ln(1000/298)$$
$$= (171.8 + 4.0\ln(1000/298))\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 176.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K})$$
$$= (271 \times 10^3 - 298 \times 176.6)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 94\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = p(CO_2)/p^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)$$
$$= \exp(-94 \times 10^3/(8.314 \times 1000))$$
$$= 1.23 \times 10^{-5}$$

$$p(CO_2) = K^\ominus p^\ominus = 1.23\text{Pa}$$

解法二 先导出 $K^\ominus$ 与 T 的关系，并由此关系求出$K^\ominus(1000\text{K})$。

$$\ln K^\ominus(298\text{K}) = -\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})/RT = -87.6$$

由

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = (267 \times 10^3 + 4.0T)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathrm{d}\ln K^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}\mathrm{d}T$$

定积分上式可得：

$$\ln \frac{K^\ominus(1000\text{K})}{K^\ominus(298\text{K})}$$
$$= \frac{267 \times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000}\right) + \frac{4.0}{8.314}\ln \frac{1000}{298} = 76.2$$

$$\ln K^\ominus(1000\text{K}) = -11.4$$
$$K^\ominus(1000\text{K}) = 1.2 \times 10^{-5}$$
$$p(CO_2) = K^\ominus p^\ominus = 1.2\text{Pa}$$

例题 4-5 在催化剂作用下，乙烯气体与液体水反应生成乙醇水溶液。其反应为：



$$C_2H_4(g)+H_2O(l)═C_2H_5OH(aq)$$

已知 25℃纯乙醇的蒸气压为 7.60×10^3Pa，乙醇水溶液在其标准态（即 $c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$）时，乙醇的蒸气压为 5.33×10^2Pa，C_2H_5OH(l)、H_2O(l) 和 C_2H_4(g) 的标准生成吉布斯自由能分别为 -1.748×10^5、-2.372×10^5 和 $6.818\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求算此水合反应的标准平衡常数。（《物理化学简明教程》第四章习题 10）

解 反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 可由各物质的标准生成吉布斯自由能求出：

$$\Delta_rG_m^\ominus=\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_5OH,c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})-\Delta_fG_m^\ominus(H_2O,l)$$
$$-\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_4,g)$$

在条件中没有给出 $\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_5OH,c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 的数据，但可通过如下循环求得：

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OH(l) & \xrightarrow{\Delta G_1} & C_2H_5OH(c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}) \\ \Delta G_2\downarrow & & \uparrow\Delta G_4 \\ C_2H_5OH(g,7.60\times10^3\text{Pa}) & \xrightarrow{\Delta G_3} & C_2H_5OH(g,5.33\times10^2\text{Pa}) \end{array}$$

$$\Delta G_1=\Delta G_2+\Delta G_3+\Delta G_4$$
$$=0+RT\ln(5.33\times10^2/7.60\times10^3)+0$$
$$=-6.584\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta G_1=\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_5OH,c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$
$$-\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$\Delta_fG_m^\ominus(C_2H_5OH,c=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$
$$=(-6.584-174.8)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-181.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

再代入上式求得：

$$\Delta_rG_m^\ominus=-12.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-RT\ln K^\ominus$$

$$K^{\ominus} = 147$$

标准平衡常数$K^{\ominus}$可由反应的$\Delta_r G_m^{\ominus}$获得，而$\Delta_r G_m^{\ominus}$可由标准生成吉布斯自由能，或标准生成热和标准熵计算而得。在计算时，需注意物质在溶液中的标准生成吉布斯自由能不同于纯态时的值，因此必须进行换算。在换算时需知蒸气压数据或饱和溶解度数据。

例题 4-6 右旋葡萄糖在乙醇水溶液中α型的溶解度为$20\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$，$\beta$型的溶解度为$48\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$，其无水固体在298K时的标准生成吉布斯自由能为$\Delta_f G_m^{\ominus}(\alpha) = -902.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(\beta) = -901.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求298K时，在上述溶液中$\alpha$型与$\beta$型相互转化的标准平衡常数$K^{\ominus}$。[提示：需根据溶解度和纯态物质的$\Delta_f G_m^{\ominus}$算出溶质标准态($c = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)时的$\Delta_f G_m^{\ominus}$]（《物理化学简明教程》第四章习题17）

解 对于反应：



$$\alpha\text{-}C_6H_{12}O_6(aq) = \beta\text{-}C_6H_{12}O_6(aq)$$

此溶液中的物质，通常选择$c^{\ominus} = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$的理想溶液为其标准态，而无水固体的标准态为其纯态。标准态的选择不同，其$\Delta_f G_m^{\ominus}$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$及$K^{\ominus}$均不同。这两种标准态可以通过下列方法换算。设计：

$$\text{纯态(1)} \xrightarrow{\Delta G_1 = 0} \text{饱和溶液(2)}(c_s) \xrightarrow{\Delta G_2} \text{标准态溶液(3)}(c^{\ominus})$$

对于纯态：$\mu_1 = \mu_1^{\ominus}$

对于饱和溶液：$\mu_2 = \mu_1^{\ominus} = \mu_2^{\ominus} + RT\ln(c_s/c^{\ominus})$

对于标准态溶液：$\mu_3 = \mu_2^{\ominus}$

对于全过程：

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_2 = \mu_3 - \mu_2 = -RT\ln(c_s/c^{\ominus})$$
$$= \Delta_f G_m^{\ominus}(c^{\ominus}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{纯态})$$

所以

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(c^{\ominus}) = \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{纯态}) - RT\ln(c_s/c^{\ominus})$$

葡萄糖的摩尔质量$M(C_6H_{12}O_6) = 180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$c_s(\alpha) = (20/180)\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.11\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_s(\beta) = (48/180)\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.27\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\alpha, c^{\ominus}) = -902.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - RT\ln 0.11$$
$$= -897.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\beta, c^{\ominus}) = -901.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - RT\ln 0.27$$
$$= -898.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

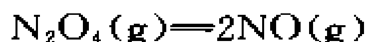
对于溶液中的转化反应：

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(\beta, c^{\ominus}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\alpha, c^{\ominus})$$
$$= (-898.0 + 897.4)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -0.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)$$
$$= \exp(0.6 \times 10^3/(8.314 \times 298)) = 1.27$$

例题 4-7 将装有 288.9mgN_2O_4 的玻璃小泡放入体积为 500.0cm^3 的石英容器中，将此容器抽成真空并放入恒温槽中，然后打破玻璃小泡（其体积与石英容器相比可忽略不计），当温度为 25℃时测其平衡压力为 0.2143×10^5Pa，当温度为 35℃时测其平衡压力为 0.2395×10^5Pa。试求反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$（设反应的 $\Delta C_p = 0$）。

解 该题实际是平衡常数的一种实验测定方法，通过不同温度下平衡常数的测定，求算反应的热力学数据。设气体均为理想气体，总压力为 p，N_2O_4 的解离度为 α，对于反应：



$$N_2O_4(g) = 2NO(g)$$

起始时：　n_0　　　　0

平衡时：$n_0(1-\alpha)$　　$2n_0\alpha$

$$\Sigma n = n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$$

N_2O_4 的摩尔质量 $M(N_2O_4) = 92.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$，由理想气体状态方程 $pV = \Sigma nRT$，25℃时：

$$\Sigma n = pV/RT$$

$n_0 = \frac{288.9 \times 10^{-3}}{92.0} = 3.14 \times 10^{-3}$

$$= (0.2143 \times 10^5 \times 500.0 \times 10^{-6}/(8.314 \times 298))\text{mol}$$
$$= 4.32 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$\alpha = \Sigma n/n_0 - 1 = 4.32 \times 10^{-3}/3.14 \times 10^{-3} - 1 = 0.376$$

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\dfrac{p(NO_2)}{p^{\ominus}}\right)^2}{\dfrac{p(N_2O_4)}{p^{\ominus}}} = \frac{\left(\dfrac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \cdot \dfrac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\dfrac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)}\dfrac{p}{p^{\ominus}}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}$$

$$= \frac{4 \times 0.376^2}{1 - 0.379^2} \cdot \frac{0.2143 \times 10^5}{10^5} = 0.139$$

35℃时：

$$\Sigma n = pV/RT$$
$$= (0.2395 \times 10^5 \times 500.0 \times 10^{-6}/(8.314 \times 308))\text{mol}$$
$$= 4.68 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$\alpha = \Sigma n/n_0 - 1 = 4.68 \times 10^{-3}/3.14 \times 10^{-3} - 1 = 0.489$$

$$K^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^{\ominus}}$$
$$= \frac{4 \times 0.489^2 \times 0.2395 \times 10^5}{(1 - 0.489^2) \times 10^5} = 0.298$$

设反应的 $\Delta C_p=0$，则意味 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 可视为常数，所以：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} - 298\text{K}\Delta_r S_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) = -RT\ln K^{\ominus}(298\text{K})$$
$$= 4889\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} - 308\text{K}\Delta_r S_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus}(308\text{K})$$
$$= (-8.314 \times 308\ln 0.298)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 3100\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

联立解之可得：

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = 178.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r H_m^{\ominus} = 58.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例题 4-8 已知 298K 时气相异构化反应：正戊烷═异戊烷的 $K^{\ominus}=13.24$，液态正戊烷和异戊烷的蒸气压与温度的关系可分别表示为：

正戊烷：$\ln(p^*/p^{\ominus})=9.146-2453/(T/\text{K}-41)$

异戊烷：$\ln(p^*/p^{\ominus})=9.002-2349/(T/\text{K}-40)$

试求算 298K 时液相异构化反应的 $K^{\ominus}$。假设形成的溶液为理想溶液。

解 异构化反应在液相达到平衡时，其气相也同时达到平衡，但气相和液相的标准态选择不同，故其平衡常数的表示形式及数值均不同。此处，气相的标准态是 $p=p^{\ominus}$时的理想气体，而液相的标准态是 $x=1$，即纯态，所以：

$$K^{\ominus}(\text{g}) = [p(\text{异戊烷})/p^{\ominus}]/[p(\text{正戊烷})/p^{\ominus}]$$
$$= p(\text{异戊烷})/p(\text{正戊烷})$$
$$K^{\ominus}(\text{l}) = x(\text{异戊烷})/x(\text{正戊烷})$$

由于液相形成的是理想溶液，根据拉乌尔定律 $p=p^*x$，因此：

$$p(\text{异戊烷}) = p^*(\text{异戊烷})x(\text{异戊烷})$$
$$p(\text{正戊烷}) = p^*(\text{正戊烷})x(\text{正戊烷})$$

两式相除可得：

$$p(\text{异戊烷})/p(\text{正戊烷}) = K^{\ominus}(\text{g})$$
$$= [p^*(\text{异戊烷})x(\text{异戊烷})/ (p^*(\text{正戊烷})x(\text{正戊烷})]$$
$$= [p^*(\text{异戊烷})/p^*(\text{正戊烷})]K^{\ominus}(\text{l})$$
$$K^{\ominus}(\text{l}) = K^{\ominus}(\text{g})[p^*(\text{正戊烷})/p^*(\text{异戊烷})]$$

根据题给蒸气压与温度的关系式，298K 时：

$$\ln[p^*(\text{正戊烷})/p^*(\text{异戊烷})] = [9.146-2453/(298-41)] - [9.002 - 2349/(298 - 40)]$$
$$= -0.2961$$
$$p^*(\text{正戊烷})/p^*(\text{异戊烷}) = 0.7437$$

所以

$$K^{\ominus}(\text{l}) = 13.24 \times 0.7437 = 9.85$$

例题 4-9 反应 $SO_2(g)+1/2O_2(g)═SO_3(g)$的标准吉布斯自由能变与温度的关系为 $\Delta_r G_m^{\ominus}=(-94\ 500+89.50T/\text{K})\text{J}\cdot$

mol^{-1}。若反应起始时系统中含 SO_2 为 6%(摩尔分数，下同)，含 O_2 为 12%，则在标准压力下，欲使 SO_2 的平衡转化率达 90%，反应温度应控制为若干？

解 平衡转化率与平衡常数有关，控制 SO_2 的平衡转化率为 90%，则平衡时系统的组成应为：

$$p(SO_3) = p_0(SO_2) \times 0.9 = 0.06p^\ominus \times 0.9 = 0.054p^\ominus$$

$$p(SO_2) = p_0(SO_2) \times (1 - 0.9) = 0.06p^\ominus \times 0.1 = 0.006p^\ominus$$

$$p(O_2) = p_0(O_2) - \frac{1}{2}p(SO_3) = 0.12p^\ominus - \frac{1}{2} \times 0.054p^\ominus = 0.093p^\ominus$$

因此，相应的平衡常数：

$$K^\ominus = \frac{p(SO_3)/p^\ominus}{(p(SO_2)/p^\ominus)(p(O_2)/p^\ominus)^{1/2}} = \frac{0.054}{0.006 \times 0.093^{1/2}} = 29.5$$

反应相应的标准吉布斯自由能变：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = (-94\ 500 + 89.50T/\mathrm{K})\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$T = [94\ 500/(89.50 + 8.314\ln 29.5)]\mathrm{K} = 803\mathrm{K}$$

此即应控制的反应温度。

例题 4-10 298K 时，反应 $NH_3(g) = 1/2N_2(g) + 3/2\ H_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 16.32\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$；$N_2(g)$、$H_2(g)$、$NH_3(g)$ 的标准熵分别为 191.0、130.0、191.9$\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$；三种气体的摩尔定压热容分别为：

$$C_p(N_2) = (27.10 + 4.184 \times 10^{-3}T/K)\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$C_p(H_2) = (27.30 + 3.34 \times 10^{-3}T/\mathrm{K})\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$C_p(NH_3) = (27.90 + 26.2 \times 10^{-3}T/\mathrm{K})\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

试求上述反应在 298K 时和 800K 时的标准平衡常数。

解 求算不同温度下的平衡常数通常有两种方法。一种方法是依据(4-8)式，首先导出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系式，并代入(4-8)式

后再积分。另一种方法是分别求出指定温度下的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$，再由 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 求相应的平衡常数。本题中，由于各气体的 C_p 均不是常数，推导和运算过程都相对繁杂，此处以后一种方法解之。

首先求算 298K 时的 $K^\ominus$。由于：

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = 16.32 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(298\text{K}) = \exp[-16.32 \times 10^3/(8.314 \times 298)]$$
$$= 1.38 \times 10^{-3}$$

根据题给数据：

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = 1/2 S_m^\ominus(\text{N}_2) + 3/2 S_m^\ominus(\text{H}_2) - S_m^\ominus(\text{NH}_3)$$
$$= (1/2 \times 191.0 + 3/2 \times 130.3 - 191.9)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 99.05\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) + 298 \times \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$
$$= (16.32 \times 10^3 + 298 \times 99.05)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 45.84\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p = 1/2 C_p(\text{N}_2) + 3/2 C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{NH}_3)$$
$$= [1/2(27.10 + 4.184 \times 10^{-3} T/\text{K}) + 3/2(27.30 + 3.34 \times 10^{-3} T/\text{K}) - (27.90 + 26.2 \times 10^{-3} T/\text{K})]\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= (26.6 - 19.1 \times 10^{-3} T/\text{K})\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(800\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{800\text{K}} \Delta C_p \text{d}T$$
$$= \left[45.84 \times 10^3 + 26.6(800 - 298) - \frac{1}{2} \times 19.1 \times 10^{-3}(800^2 - 298^2)\right]\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 53.93 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(800\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{800\text{K}} \frac{\Delta C_p}{T} \text{d}T$$

$$= \left[99.05 + 26.6\ln\frac{800}{298} - 19.1 \times 10^{-3}(800 - 298)\right]\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 115.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(800\text{K}) = \Delta_r H_m^{\ominus}(800\text{K}) - 800\Delta_r S_m^{\ominus}(800\text{K})$$

$$= -38.63 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus}(800\text{K}) = \exp\left(\frac{38.63 \times 10^3}{8.314 \times 800}\right) = 333$$

例题 4-11 已知反应：



$$2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad (1)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = (129.1 \times 10^3 - 334.2T/\text{K})\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad (2)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = (171.5 \times 10^3 - 476.4T/\text{K})\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试求 298K 时，当 $NaHCO_3$、Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 平衡共存时氨的分压力 $p(NH_3)$；

(2) 当 $p(NH_3) = 0.5 \times 10^5\text{Pa}$，欲使 NH_4HCO_3、Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 平衡共存，试求所需的温度。如果温度超过此值，物相将发生何种变化？

(3) 曾有人设想在 298K 时利用 $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ 与 NH_4HCO_3 共同放在一密闭容器中，以保存 NH_4HCO_3 免受更多的分解，试从热力学分析讨论这种设想是否合理。

解 (1) 298K 时，欲使 $NaHCO_3$、Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 平衡共存，反应(1)与(2) 必然在同一系统中同时平衡，由题给 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与 T 的关系式可以求算：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = (129.1 \times 10^3 - 334.2 \times 298)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 29.51 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus}(1) = p(H_2O)p(CO_2)/(p^{\ominus})^2$$

$$= \exp[-29.51 \times 10^3 (8.314 \times 298)]$$

$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus}$

$$= 6.721 \times 10^{-6}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = (171.5 \times 10^3 - 476.4 \times 298)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 29.53 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus(2) = p(NH_3)p(H_2O)p(CO_2)/(p^\ominus)^3$$

$$= \exp[-29.53 \times 10^3(8.314 \times 298)]$$

$$= 6.663 \times 10^{-6}$$

$$K^\ominus(2)/K^\ominus(1) = p(NH_3)/p^\ominus$$

$$= 6.663 \times 10^{-6}/6.721 \times 10^{-6} = 0.9914$$

所以

$$p(NH_3) = (0.9914 \times 10^5)\text{Pa} = 9.914 \times 10^4\text{Pa}$$

此即 298K 下，$NaHCO_3$、Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 三者平衡共存时氨的分压力。

(2) 指定 $p(NH_3)=0.5\times10^5$Pa，由上述关系：

$$K^\ominus(2)/K^\ominus(1) = p(NH_3)/p^\ominus = 0.5 \times 10^5/p^\ominus = 0.5$$

取对数可得：

$$\ln 0.4935 = \ln[K^\ominus(2)/K^\ominus(1)]$$

$$= -[\Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)]/RT$$

$$= -5.100 \times 10^3 T/\text{K} + 17.10$$

解之得：

$$T = 286.4\text{K}$$

若超过此温度，NH_4HCO_3 将继续分解直至消失。

(3) 若将 NH_4HCO_3 单独放于密闭容器中，298K 时，由反应(2)的平衡常数可知，氨的平衡分压力为：

$$p(NH_3)/p^\ominus = [K^\ominus(2)]^{1/3} = (6.663 \times 10^{-6})^{1/3} = 0.018\,82$$

$$p(NH_3) = 1.907 \times 10^3\text{Pa}$$

而 NH_4HCO_3 与 $NaHCO_3$、Na_2CO_3 平衡共存时，$p(NH_3)=9.914\times10^4$Pa，此值大于前者，说明三者平衡共存不能抑制 NH_4HCO_3 的分解趋势，所以该设想是不合理的。

例题 4-12 在 600K、2.00×10^7Pa 下，将 1∶0.7 的乙烯和水蒸气通过反应器合成乙醇，求其最大产率。已知下列数据（设合成反应的 $\Delta C_p=0$）：

	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_5OH(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	52.3	−241.8	−235.3
$\Delta_f G_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	68.2	−228.6	−168.6
γ	0.930	0.500	0.400

解 对于高压气相反应：



$$C_2H_4(g)+H_2O(g)=C_2H_5OH(g)$$

欲求 C_2H_5OH 的最大产率，需分三步计算：

(1) 求 600K 时的 $K^{\ominus}$。

对于气相反应，温度对 $K^{\ominus}$有影响，而压力没有影响。由题给数据：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=[-168.6-(68.2-228.6)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-8.2kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus}(298K)=8.2\times10^3/(8.314\times298)=3.3097$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=[-235.3-(52.3-241.8)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-45.8kJ\cdot mol^{-1}$$

因 $\Delta C_p=0$，则 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为常数，所以：

$$\ln K^{\ominus}(600K)=\ln K^{\ominus}(298K)+\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{298K}-\frac{1}{600K}\right)$$
$$=3.309-\frac{45.8\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{600}\right)$$
$$=-5.995$$
$$K^{\ominus}(600K)=2.492\times10^{-3}$$

(2) 推导 $K^{\ominus}$与平衡组成的关系，即导出 K_x 值。对于高压气相反应，由 Lewis-Randall 规则：

$$K^{\ominus}=\frac{f(C_2H_5OH)}{f(C_2H_4)f(H_2O)}$$

$$= \frac{\gamma(C_2H_5OH)}{\gamma(C_2H_4)\gamma(H_2O)} \cdot \frac{p_x(C_2H_5OH)/p^{\ominus}}{(p_x(C_2H_4)/p^{\ominus})(p_x(H_2O)/p^{\ominus})}$$

$$= \frac{0.400p^{\ominus}}{0.930 \times 0.500p}K_x = 4.358 \times 10^{-3}K_x$$

$$K_x = \frac{2.492 \times 10^{-3}}{4.358 \times 10^{-3}} = 0.572$$

（3）求算 C_2H_5OH 的最大产率。设起始时向系统投料 1molC_2H_4，平衡时生成 $y$molC_2H_5OH，那么反应系统的组成为：



$$C_2H_4(g)+H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$$

起始时：1　　　0.7　　　0

平衡时：$1-y$　　$0.7-y$　　y　　　$\Sigma n_i = 1.7 - y$

$$K_x = \frac{y/(1.7-y)}{((1-y)/(1.7-y))((0.7-y)/(1.7-y))}$$

$$= 0.572$$

整理可得：$1.572y^2-2.67y+0.4=0$

解之得：$y=0.166$

所以 C_2H_5OH 的最大产率为：$(0.166/1)\times 100\% = 16.6\%$

例题 4-13　已知反应 $NiO(s)+CO(g) = Ni(s)+CO_2(g)$ 的 $K^{\ominus}(936K)=4.54\times 10^3$，$K^{\ominus}(1027K)=2.55\times 10^3$。若在上述温度范围内 $\Delta C_p=0$，(1) 试求此反应在 1000K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$；(2)若产物中的镍与某金属生成固溶体（合金），当反应在 1000K 达到平衡时，$p(CO_2)/p(CO)=1.05\times 10^3$ 求固溶体中镍的活度，并指出所选的标准态。（《物理化学简明教程》第四章习题 36）

解　(1) 当 $\Delta C_p=0$ 时，根据平衡常数与温度的关系：

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{936K}-\frac{1}{1027K}\right) = -0.577$$

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_3)}{K^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{936K}-\frac{1}{1000K}\right)$$

$$K^{\ominus}(1000K) = 2.99 \times 10^3$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1000K) = -RT\ln(2.99 \times 10^3)$$

$$= -66.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) = -50.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K})$$

$$= [(-50.7\times10^3 + 66.54\times10^3)/1000]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 15.84\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

或当 $\Delta C_p=0$ 时，$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 均可视为常数。

$$-RT\ln K^\ominus(936\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - 936\Delta_r S_m^\ominus$$

$$-RT\ln K^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - 1000\Delta_r S_m^\ominus$$

解上述联立方程即可。

(2) 反应为：



$$NiO(s)+CO(g)=Ni(sln)+CO_2(g)$$

达到平衡时：$a(NiO)=1\quad p(CO)\quad a(Ni)\quad p(CO_2)$

若以纯固体镍为标准态，则固溶体中镍的活度为 $a(Ni)$，根据标准平衡常数的定义：

$$K^\ominus(1000\text{K}) = \frac{a(CO_2)}{a(CO)}a(Ni) = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}a(Ni)$$

$$2.99\times10^3 = 1.05\times10^3\times a(Ni)$$

$$a(Ni) = 2.85$$

例题 4-14 在 884℃、标准压力下，5.62×10^{-3}molK_2CO_3、11.10×10^{-3}mol$CaCO_3$ 在纯 CO_2 气氛中共热。达平衡时，凝聚相里有纯固体 CaO 和熔融的 $CaCO_3$、K_2CO_3 混合液，冷却后称重发现凝聚相失重 0.175g。试求：(1)熔融物中 $CaCO_3$ 的摩尔分数。(2)已知反应 $CaCO_3(l)=CaO(s)+CO_2(g)$ 在该温度时的标准平衡常数为 3.50，以纯 $CaCO_3$ 为标准态。求熔融物中 $CaCO_3$ 的活度和活度系数。

解 (1) 液相里有 CaO 而无 K_2O 存在，说明熔融时只有 $CaCO_3$ 分解了一部分。根据反应：



$$CaCO_3(l)=CaO(s)+CO_2(g)$$

$$n(CO_2)=(0.175\times10^{-3}/44)\text{mol}=3.98\times10^{-3}\text{mol}$$

由于凝聚相失重相当于 3.98×10^{-3} molCO_2，说明有 3.98×10^{-3} mol$CaCO_3$ 分解了，所以熔融物中 $CaCO_3$ 的摩尔分数：

$$x(CaCO_3)=\frac{11.10-3.98}{5.62+(11.10-3.98)}=0.56$$

(2) 在纯 CO_2 气氛中共热，即 $p(CO_2)=p^{\ominus}$。反应 $CaCO_3(l)$ ═$CaO(s)+CO_2(g)$的标准平衡常数为：

$$K^{\ominus}=\frac{a(CaO)a(CO_2)}{a(CaCO_3)}=\frac{p(CO_2)/p^{\ominus}}{a(CaCO_3)}$$

$$=\frac{1}{a(CaCO_3)}=3.50$$

$$a(CaCO_3)=0.286$$

$$\gamma=\frac{a(CaCO_3)}{x}=\frac{0.286}{0.560}=0.511$$

4.3 习题解答

习题 1 有理想气体反应 $2SO_2(g)+O_2(g)═2SO_3(g)$，在1000K 时，$K^{\ominus}=3.45$。试求算 SO_2、O_2 和 SO_3 的分压力分别为 2.03×10^4、1.01×10^4 和 1.01×10^5Pa 的混合气中，发生上述反应的 Δ_rG_m，并判断反应自发进行的方向。若 SO_2 及 O_2 的分压力仍分别为 2.03×10^4Pa 及 1.01×10^4Pa，为使反应正向进行，SO_3 的分压力最大不得超过多少？

解 $$Q_p=\frac{(p(SO_3)/p^{\ominus})^2}{(p(SO_2)/p^{\ominus})^2(p(O_2)/p^{\ominus})}=248.3$$

$$\Delta_rG_m=RT\ln(Q_p/K^{\ominus})=3.56\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由于 $\Delta_rG_m>0$，故反应逆向进行。欲使反应正向进行必须 $Q_p<K^{\ominus}$，即

$$p(SO_3)<[K^{\ominus}p^2(SO_2)p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}=1.19\times10^4\text{Pa}$$

习题 2 已知反应 $CO(g)+H_2O(g)═CO_2(g)+H_2(g)$ 在700℃时 $K^{\ominus}=0.71$，(1) 若系统中四种气体的分压力都是 $1.5\times$

10^5Pa；(2) 若 $p(CO)=1.0\times10^6$Pa，$p(H_2O)=5.0\times10^5$Pa，$p(CO_2)=p(H_2)=1.5\times10^5$Pa；试判断哪个条件下正向反应可自发进行？

解 (1) $Q_p=1>K^\ominus$，所以正向反应不能自发进行。

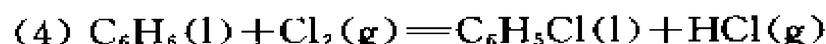
(2) $Q_p=p(CO_2)\,p(H_2)/[p(CO)\,p(H_2O)]=0.045<K^\ominus$，所以正向反应可自发进行。

习题 3 试利用标准生成吉布斯自由能数据，求算下列反应在 298K 时的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$，并估计反应正向进行的可能性。


(1) $2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(g)$


(2) $1/2N_2(g)+1/2O_2(g)=NO(g)$


(3) $AgNO_3(s)=Ag(s)+NO_2(g)+1/2O_2(g)$


(4) $C_6H_6(l)+Cl_2(g)=C_6H_5Cl(l)+HCl(g)$


(5) $C_6H_6(l)+NH_3(g)=C_6H_5NH_2(l)+H_2(g)$


(6) $C(s)+2H_2O(g)=CO_2(g)+2H_2(g)$

解 查表得 298K 时的 $\Delta_fG_m^\ominus$/kJ·mol^{-1}数据：

SO_2 (g)	SO_3 (g)	NO (g)	NO_2 (g)	$AgNO_3$ (s)	C_6H_6 (l)
−300.37	−370.37	86.69	51.84	−32.17	124.14

C_6H_5Cl (l)	HCl (g)	NH_3 (g)	$C_6H_5NH_2$ (l)	H_2O (g)	CO_2 (g)
203.8	−95.265	−16.64	153.2	−228.6	−394.4

严格而论，依据 $\Delta_rG_m^\ominus$ 值不能判断反应的方向，但实际工作中经常用 $\Delta_rG_m^\ominus$ 值来估计反应的方向。一般说来，$\Delta_rG_m^\ominus<-40$kJ·mol^{-1}时，反应可以正向自发进行，$\Delta_rG_m^\ominus>40$kJ·mol^{-1}时，反应不能正向自发进行。

(1) $\Delta_rG_m^\ominus=2\Delta_fG_m^\ominus(SO_3, g)-2\Delta_fG_m^\ominus(SO_2, g)$

$=-140$kJ·mol^{-1}

$$K^\ominus=\exp(-\Delta_rG_m^\ominus/RT)=3.47\times10^{24}$$

估计反应可正向进行。

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(NO, g) = 86.69 kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 6.37 \times 10^{-16}$$

估计反应不能正向自发进行。

(3) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(NO_2, g) - \Delta_f G_m^{\ominus}(AgNO_3, s)$

$= 84.1 kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 1.88 \times 10^{-15}$$

估计反应不能正向自发进行。

(4) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5Cl, l) + \Delta_f G_m^{\ominus}(HCl, g)$

$- \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_6, l) = -103.1 kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 1.18 \times 10^{18}$$

估计反应可正向进行。

(5) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5NH_2, l) - \Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_6, l)$

$- \Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, g) = 45.73 kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 9.64 \times 10^{-9}$$

估计反应不能正向自发进行。

(6) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, g) - 2\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, g)$

$= 62.8 kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 9.8 \times 10^{-12}$$

估计反应不能正向自发进行。

习题 4 试利用标准生成吉布斯自由能数据，估计 Zn、Mg、Al、Ni、Cu、Ag、Au 等金属在空气中被氧化的可能性。

解 查表得 298K 时各氧化物的 $\Delta_f G_m^{\ominus}/kJ \cdot mol^{-1}$ 数据：

ZnO	MgO	Al_2O_3	NiO	CuO	Ag_2O	Au_2O_3
−318.2	−569.6	−1576.4	−216.3	−127.2	−10.82	163.2

以上金属在空气中被氧化的可能性大小为：

Al>Mg>Zn>Ni>Cu>Ag>Au

习题 5　试利用标准生成吉布斯自由能数据，求算 298K 时，欲使反应：



$$KCl(s)+3/2O_2(g)=KClO_3(s)$$

得以进行，最少需要氧的分压力为多少？

解　查表得 298K 时，$\Delta_f G_m^{\ominus}(KCl,s)=-408.32kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(KClO_3,s)=-289.91kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_f G_m^{\ominus}(KClO_3,s)-\Delta_f G_m^{\ominus}(KCl,s)$$

$$=118.41kJ\cdot mol^{-1}$$

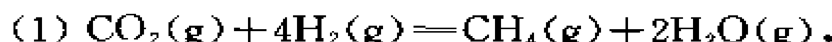
$$K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)=1.75\times 10^{-21}$$

$$=[p(O_2)/p^{\ominus}]^{-3/2}$$

解得：

$$p(O_2)=6.98\times 10^{18}Pa$$

习题 6　已知 298K 时的下列数据：



(1) $CO_2(g)+4H_2(g)=CH_4(g)+2H_2O(g)$，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1)=-112.6kJ\cdot mol^{-1}$$



(2) $2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)$，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2)=-456.1kJ\cdot mol^{-1}$$



(3) $2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(3)=-272.0kJ\cdot mol^{-1}$$



(4) $C(s)+2H_2(g)=CH_4(g)$，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(4)=-51.1kJ\cdot mol^{-1}$$

试求反应 $CO_2(g)+H_2(g)=H_2O(g)+CO(g)$ 在 298K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$。

解　所求反应可以表示为(1)－(2)/2＋(3)/2－(4)：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}(1)-\Delta_r G_m^{\ominus}(2)/2+\Delta_r G_m^{\ominus}(3)/2-\Delta_r G_m^{\ominus}(4)$$

$$=30.55kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)=4.41\times 10^{-6}$$

习题 7　20℃时，实验测得下列同位素交换反应的标准平衡

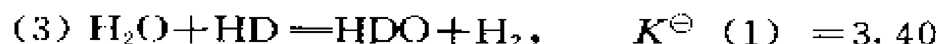
常数 $K^{\ominus}$ 为：



(1) $H_2+D_2 = 2HD$，　　$K^{\ominus}(1) = 3.27$



(2) $H_2O+D_2O = 2HDO$，　　$K^{\ominus}(2) = 3.18$



(3) $H_2O+HD = HDO+H_2$，　　$K^{\ominus}(1) = 3.40$

试求 20℃ 时，反应 $H_2O+D_2 = D_2O+H_2$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$。

解　所求反应为 (1) － (2) ＋ (3) ×2：

$$K^{\ominus} = K_1^{\ominus} \times (K_3^{\ominus})^2 / K_2^{\ominus} = 11.9$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus} = -6.03\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 8　已知 298K 时的下列数据：

	CO_2 (g)	NH_3 (g)	H_2O (g)	$CO(NH_2)_2$ (s)
$\Delta_f H_m^{\ominus}$/ (kJ·mol^{-1})	−393.51	−46.19	−241.83	−333.19
$S_m^{\ominus}$/ (J·K^{-1}·mol^{-1})	213.64	192.50	188.72	104.60

试求 298K 时，反应 $CO_2(g)+2NH_3(g) = H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$。

解
$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O)+\Delta_f H_m^{\ominus}(CO(NH_2)_2) - 2\Delta_f H_m^{\ominus}(NH_3) - \Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2) = -89.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(H_2O) + S_m^{\ominus}(CO(NH_2)_2) - 2S_m^{\ominus}(NH_3) - S_m^{\ominus}(CO_2) = -305.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = 1.855\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 0.473$$

习题 9　查得 298K 时的下列表中数据：

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$	$SO_2(g)$	$SO_3(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	0	0	90.31	−296.9	−395.18
$S_m^{\ominus}$/(J·K^{-1}·mol^{-1})	191.49	205.03	210.62	248.53	256.23

试求反应：(1) $1/2N_2(g)+1/2O_2(g) = NO(g)$



(2) $SO_2(g)+1/2O_2(g)=SO_3(g)$

在 298K 时 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$。

解 (1) $\Delta_r H_m^{\ominus}=90.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(NO)-1/2S_m^{\ominus}(O_2)-1/2S_m^{\ominus}(N_2)$$
$$=12.36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$
$$=86.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$K^{\ominus}=6.53\times10^{-16}$$

(2) $\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(SO_3)-\Delta_f H_m^{\ominus}(SO_2)$

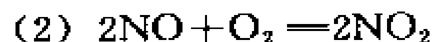
$$=-98.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(SO_3)-S_m^{\ominus}(SO_2)-1/2S_m^{\ominus}(O_2)$$
$$=-94.82\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=-70.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$K^{\ominus}=1.88\times10^{12}$$

习题 10 见例题 4-5。

习题 11 写出下列气相反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}$、平衡常数 K_p 和 K_x 的表示式。



(1) $C_2H_6=C_2H_4+H_2$



(2) $2NO+O_2=2NO_2$



(3) $NO_2+SO_2=SO_3+NO$



(4) $3O_2=2O_3$

解 (1) $K^{\ominus}=\dfrac{p(C_2H_4)p(H_2)}{p(C_2H_6)p^{\ominus}}$，$K_p=\dfrac{p(C_2H_4)p(H_2)}{p(C_2H_6)}$，

$$K_x=\frac{x(C_2H_4)x(H_2)}{x(C_2H_6)}。$$

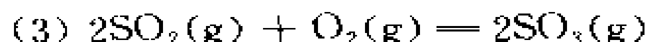
(2)，(3)，(4)的方法同(1)。

习题 12 试利用标准生成吉布斯自由能数据，求算 298K 时下列反应的 $K^{\ominus}$和 K_p。



(1) $2SO_3(g)=2SO_2(g)+O_2(g)$


(2) $SO_3(g) = SO_2(g) + 1/2O_2(g)$


(3) $2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$

比较所得结果，说明它们之间的关系。

解 (1) $\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(SO_2) - 2\Delta_f G_m^{\ominus}(SO_3)$

$= 140\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K^{\ominus}(1) = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 2.88 \times 10^{-25}$

$K_p(1) = K^{\ominus} p^{\ominus} = 2.88 \times 10^{-20}\text{Pa}$

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = 1/2\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = 70\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K^{\ominus}(2) = [K^{\ominus}(1)]^{1/2} = 5.37 \times 10^{-13}$

$K_p(2) = [K_p(1)]^{1/2} = 1.70 \times 10^{-10}\text{Pa}^{1/2}$

(3) $\Delta_r G_m^{\ominus}(3) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = -140\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$K^{\ominus}(3) = 1/K^{\ominus}(1) = 3.47 \times 10^{24}$

$K_p(3) = 1/K_p(1) = 3.42 \times 10^{19}\text{Pa}^{-1}$

$K^{\ominus}(1) = [K^{\ominus}(2)]^2 = 1/[K^{\ominus}(3)]$

$K_p(1) = [K_p(2)]^2 = 1/[K_p(3)]$

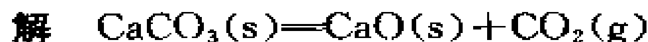
习题 13 实验测知 $Ag_2O(s)$ 在 445℃时的分解压力为 $2.10 \times 10^7\text{Pa}$，试求算该温度时 $Ag_2O(s)$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。


解 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$

$K^{\ominus} = [p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2} = 14.4$

$\Delta_f G_m^{\ominus}(Ag_2O, s) = -\Delta_r G_m^{\ominus} = RT\ln K^{\ominus} = 15.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

习题 14 试求 298K 时，固体 $CaCO_3$ 的分解压力为多少？


解 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

查得 298K 时：

$\Delta_f G_m^{\ominus}(CaCO_3, s) = -1128.76\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f G_m^{\ominus}(CaO, s) = 604.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, g) = -394.384\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, g) + \Delta_f G_m^{\ominus}(CaO, s) -$

$\Delta_f G_m^\ominus(CaCO_3, s) = -130.18\,kJ \cdot mol^{-1}$

$K^\ominus = 1.518 \times 10^{-23} = p/p^\ominus$

$p = K^\ominus p^\ominus = 1.518 \times 10^{-18}\,Pa$

习题 15 可将 $H_2O(g)$ 通过红热的 Fe 来制备 $H_2(g)$。如果此反应在 1273K 时进行，已知反应的标准平衡常数 $K^\ominus = 1.49$。(1) 试计算欲产生 1mol $H_2(g)$ 所需要的 $H_2O(g)$ 为多少？(2)1273K 时，若将 1mol $H_2O(g)$ 与 0.8mol Fe 反应，试求达到平衡时气相的组成如何？Fe 和 FeO 各为若干？(3) 若将 1mol$H_2O(g)$ 与 0.3mol Fe 接触，结果又将如何？

解 (1)反应为：$Fe(s) + H_2O(g) = FeO(s) + H_2(g)$

$K^\ominus = K_p = p(H_2)/p(H_2O) = n(H_2)/n(H_2O) = 1.49$

$n(H_2O) = n(H_2)/1.49 = 1/1.49 = 0.67$

生成 1molH_2 消耗 1molH_2O，所以需要的水蒸气为 1.67mol。

(2)设平衡时生成 $n(H_2)$ 的氢气。则：

$n(H_2)/[1mol - n(H_2)] = 1.49$

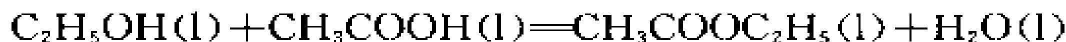
解得：$n(H_2) = 0.6mol$

则：$n(H_2O) = 0.4mol$，$n(FeO) = 0.6mol$，$n(Fe) = 0.2mol$。

(3) 最多可生成 0.3molH_2，此时 $n(H_2O) = 0.7mol$。

$n(FeO) = 0.3mol$，$n(Fe) = 0$。

习题 16 298K 时有酯化反应：



$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) = CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$

设反应系统为理想溶液，已知纯态液体 C_2H_5OH、CH_3COOH、$CH_3COOC_2H_5$ 和 H_2O 在 298K 时的标准生成吉布斯自由能分别为 -174.8、-382.0、-315.5 和 $-237.2\,kJ \cdot mol^{-1}$，试求算此反应的标准平衡常数 $K^\ominus$。

解 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2O) - \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH) - \Delta_f G_m^\ominus(CH_3COOH)$

$= 4.1\,kJ \cdot mol^{-1}$

$$K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)=0.191$$

习题 17 见例题 4-6。

习题 18 在 250℃ 及标准压力下，1molPCl_5 部分解离为 PCl_3 和 Cl_2，达到平衡时通过实验测知混合物的密度为 2.695g·dm^{-3}，试计算 PCl_5 的解离度 α 以及解离反应在该温度时的 $K^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

解 $PCl_5(g)$═$PCl_3(g)+Cl_2(g)$

平衡时：$1-\alpha$ $\quad\alpha\quad\alpha$

$\Sigma n_i=1-\alpha+\alpha+\alpha=1-\alpha$

对于混合理想气体：$pV=\Sigma n_i RT=(1+\alpha)RT$。

$$\alpha=pV/RT-1=pM_1/\rho RT-1=0.80$$

$$K^{\ominus}=K_y=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}=\frac{0.80^2}{1-0.80^2}=1.78$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=-2.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 19 某气体混合物含 H_2S 的体积分数为 51.3%，其余是 CO_2。在标准压力下，将 25℃ 时体积为 1750cm^3 的此混合气通入 350℃ 的管式高温炉中进行下列反应：



$$H_2S(g)+CO_2(g)═COS(g)+H_2O(g)$$

将反应达到平衡后的所有气体迅速冷却，并通过盛有 $CaCl_2$ 的干燥管，然后称量，发现该干燥管质量增加 0.0347g。试求该反应在 350℃ 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

解 通入的混合气中：

$$n'(H_2S)=(p^{\ominus}V/298R)\times0.513=3.67\times10^{-2}\text{mol}$$

$$n'(CO_2)=n'(H_2S)\times0.487/0.513=3.49\times10^{-2}\text{mol}$$

平衡时：

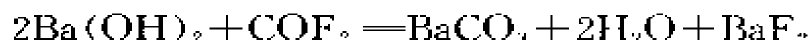
$$n(H_2O)=n(COS)=(0.0347/18)\text{mol}=1.93\times10^{-3}\text{mol}$$

$$n(H_2S)=(3.67\times10^{-2}-1.93\times10^{-3})\text{mol}$$
$$=3.48\times10^{-2}\text{mol}$$

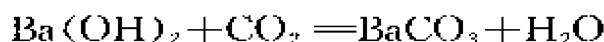
$$n(CO_2)=(3.49\times10^{-2}-1.93\times10^{-3})\text{mol}$$
$$=3.29\times10^{-2}\text{mol}$$

$K^{\ominus}=n(H_2O)n(COS)/[n(H_2S)n(CO_2)]=3.24\times10^{-3}$

习题 20　将 $CO_2(g)$ 和 $CF_4(g)$ 的气体混合物通过 1000℃的盛有铂催化剂的高温炉。将反应达到平衡后流出的气体冷却，取在 0℃及标准压力时体积为 $524cm^3$ 的该气体与 $Ba(OH)_2$ 溶液反应，以全部吸收 COF_2 及 CO_2：



$2Ba(OH)_2+COF_2=BaCO_3+2H_2O+BaF_2$



$Ba(OH)_2+CO_2=BaCO_3+H_2O$

此时气相中剩余的 CF_4 在 0℃及标准压力下的体积为 $191cm^3$。再使 $Ba(OH)_2$ 溶液中的沉淀物与醋酸溶液共热，使碳酸盐溶解，余下不溶的 BaF_2 固体，干燥后称重为 1.0652g。试依据上述实验求算 1000℃时反应 $2COF_2(g)=CO_2(g)+CF_4(g)$ 的 $K^{\ominus}$。已知 1000℃时，$CO_2(g)$ 和 $CF_4(g)$ 的标准生成吉布斯自由能分别为 $-397.2kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-489.3kJ\cdot mol^{-1}$，试求该温度时 $COF_2(g)$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。

解　平衡时：

$$n(CF_4)=\frac{p^{\ominus}V_0}{RT_0}=\frac{10^5\times191\times10^{-6}}{8.314\times273}mol=8.53\times10^{-3}mol$$

$$n(COF_2)=1.0652/175.33=6.075\times10^{-3}mol$$

$$V(COF_2)=n(COF_2)RT/p^{\ominus}=136cm^3$$

$$n(CO_2)=p^{\ominus}(524-136-191)\times10^{-6}/RT=8.79\times10^{-3}mol$$

$$K^{\ominus}=K_n=n(CF_4)n(CO_2)/n^2(COF_2)=2.03$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=-7.498kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(COF_2)=[\Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2)+\Delta_f G_m^{\ominus}(CF_4)-\Delta_r G_m^{\ominus}]/2$$
$$=-439.5kJ\cdot mol^{-1}$$

习题 21　反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g)=C_2H_5OH(q)$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-46.02kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta C_p=0$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=-8.196kJ\cdot mol^{-1}$。

(1) 导出此反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=f(T)$ 及 $K^{\ominus}=f(T)$ 关系式；

(2) 计算此反应在 500K 时的 $K^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

解 (1) $\Delta C_p=0$，所以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可视为常数。根据：

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T}-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{T_1}=\Delta_r H_m^\ominus\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)$$

得：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=(126.93T/\mathrm{K}-4.602\times10^4)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\ln K^\ominus=\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}=-15.27+5535/(T/\mathrm{K})$$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(500\mathrm{K})=(126.93\times500-4.602\times10^4)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$=1.74\times10^4\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$K^\ominus(500\mathrm{K})=\exp(-15.27+5535/500)=1.5\times10^{-2}$

习题 22 在高温下，水蒸气通过灼热煤层反应生成水煤气：



$$C(s)+H_2O(g)=H_2(g)+CO(g)$$

已知在 1000K 及 1200K 时，$K^\ominus$分别为 2.472 及 37.58。

(1) 求算该反应在此温度范围内的 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(2) 求算 1100K 时该反应的 $K^\ominus$。

解 (1) $\ln\frac{K^\ominus(1200\mathrm{K})}{K^\ominus(1000\mathrm{K})}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{1000\mathrm{K}}-\frac{1}{1200\mathrm{K}}\right)=2.72$

$\Delta_r H_m^\ominus=1.36\times10^5\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

(2) $\ln K^\ominus(1100\mathrm{K})=\frac{1.36\times10^5\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{R}\left(\frac{1}{1000\mathrm{K}}-\frac{1}{1100\mathrm{K}}\right)$

$$+\ln2.472=2.392$$

$K^\ominus(1100\mathrm{K})=10.94$

习题 23 反应$(CH_3)_2CHOH(g)=(CH_3)_2CO(g)+H_2(g)$在 457.4K 时的 $K^\ominus=0.36$，在 298K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus=61.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，反应的 $\Delta C_p=4.0\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

(1) 导出 $\ln K^\ominus=f(T)$的关系式；

(2) 计算 500K 时反应的 $K^\ominus$。

解 (1)根据 $\Delta_r H_m^\ominus=\Delta_r H_0^\ominus+\Delta C_p T$，解得 298K 时：

$\Delta_r H_0^\ominus=(61.5\times10^3-4.0\times298)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$=60.31\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^{\ominus}(T)=-\Delta_r H_0^{\ominus}/RT+(\Delta C_p/R)\ln(T/\text{K})+I'$$

$$=-7253/(T/\text{K})+0.481\ln(T/\text{K})+I'$$

将 $T=457.4\text{K}$，$K^{\ominus}=0.36$ 代入上式得 $I'=11.89$。

$$\ln K^{\ominus}(T)=-7253/(T/\text{K})+0.481\ln(T/\text{K})+11.89$$

(2) $\ln K^{\ominus}(500\text{K})=-7253/500+0.481\ln500+11.89$

$$=0.371$$

$$K^{\ominus}(500\text{K})=1.45$$

习题 24 石灰窑中石灰的反应为：



$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

欲使石灰石能以一定速率分解为石灰，分解压力最小达到大气压力，此时所对应的平衡温度称为分解温度。设分解反应的 $\Delta C_p=0$，试求 $CaCO_3$ 的分解温度。

解 查表得 298K 时的下列数据：

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_m^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	−1128.8	−604.2	−394.4
$\Delta_f H_m^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	−1206.9	−635.5	−393.5

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K})=(-604.2-394.4+1128.8)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=130.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus}(298\text{K})=1.52\times10^{-23}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})=(-635.5-393.5+1206.9)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=177.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由于 $\Delta C_p=0$，故 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度变化。设分解温度为 T_2，则 $K^{\ominus}(T_2)=1$。

$$\ln[K^{\ominus}(T_2)/K^{\ominus}(298\text{K})]=\Delta_r H_m^{\ominus}/R\times(1/298\text{K}-1/T_2)$$

解得：

$$T_2=1112\text{K}$$

习题 25 潮湿的 $AgCO_3$ 需要在 110℃的温度下在空气流中

干燥去水。试计算空气中 CO_2 的分压力为多少才能防止 $AgCO_3$ 的分解？

解 查表得 298K 时的下列数据：

	$AgCO_3(s)$	$Ag_2O(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	−437.14	−10.820	−394.4
$\Delta_f H_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	−506.16	−30.568	−393.5

$\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)=31.936kJ\cdot mol^{-1}$

$\ln K^{\ominus}(298K)=-\Delta_r G_m^{\ominus}(298K)/R\times 298K=-12.89$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=82.058kJ\cdot mol^{-1}$

$\ln(K^{\ominus}(383K)/K^{\ominus}(298K))$

$=(82.058\times 10^3 J\cdot mol^{-1}/R)(1/298K-1/383K)=7.35$

解得：

$K^{\ominus}(383K)=3.93\times 10^{-3}=p(CO_2)/p^{\ominus}$

$p(CO_2)=393Pa$

即空气中 CO_2 的分压力为 393Pa 才能防止 $AgCO_3$ 的分解。

习题 26 CO_2 在高温时按下式解离：



$$2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g)$$

在标准压力及 1000K 时解离度为 2.0×10^{-7}，1400K 时解离度为 1.27×10^{-4}，倘若反应在该温度范围内，反应热效应不随温度而改变，试计算 1000K 时该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 各为多少？

解 $2CO_2(g)=2CO(g)+O_2(g)$

$2(1-\alpha)$ $\quad 2\alpha \quad \alpha \quad \Sigma n=2+\alpha$



$K^{\ominus}(1000K)=K_x=\alpha^3/[(1-\alpha)^2(2+\alpha)]=4.0\times 10^{-21}$

$K^{\ominus}(1400K)=1.024\times 10^{-12}$

$$\ln\frac{1.024\times 10^{-12}}{4.0\times 10^{-21}}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{1000K}-\frac{1}{1400K}\right)$$

$$=19.36$$

$\Delta_r H_m^{\ominus}=563kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1000K) = -RT\ln(4.0\times10^{-21}) = 390kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\ominus} = (\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus})/1000K = 173J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

习题 27 已知反应 C(石墨)+CO_2(g)═2CO(g)的标准吉布斯自由能变与温度的关系为：

$\Delta_r G_m^{\ominus} = [1.25\times10^5 - 24.0T\ln T + 2.62\times10^{-2}T^2]J\cdot mol^{-1}$

求标准压力 1200K 下，有石墨存在时的平衡混合气体中 CO 与 CO_2 的体积比。

解 设平衡时 CO 的摩尔分数为 x：

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1200K) = -41.47kJ\cdot mol^{-1}$

$K^{\ominus}(1200K) = 63.83 = K_x = 4[x(CO)]^2/[1-x(CO)]$

解得：

$x = 0.985$

$V(CO)/V(CO_2) = 0.985/0.015 = 65.7$

习题 28 FeO 分解压力与温度的关系为：

$\ln(p/Pa) = -6.16\times10^4/(T/K) + 26.33$

试确定 FeO 能在空气中分解的最低温度(空气中氧的体积分数为 21%)。

解 FeO 的分解压力为：

$$p(O_2) = 0.21p^{\ominus} = 21kPa$$

代入 $\ln(p/Pa) = -6.16\times10^4(T/K) + 26.33$ 解得：

$$T = 3764K$$

习题 29 已知斜方硫转变为单斜硫的热效应为 $\Delta_{trs}H_m^{\ominus}(T) = [212 + 15.4\times10^{-4}(T/K)^2]J\cdot mol^{-1}$。298K 时，斜方硫为稳定单质，单斜硫的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus} = 75.5J\cdot mol^{-1}$，试求算在通常压力下斜方硫转变为单斜硫的最低温度。

解 S(斜方)═S(单斜)

根据 $d\ln K^{\ominus} = (\Delta_{trs}H_m^{\ominus}/RT^2)dT$ 求得：

$\ln K^{\ominus}(T) = -212/RT + 15.4\times10^{-4}T/R + I'$

代入 $\ln K$ (298K)＝－0.0305，解得：

$I'=\quad 10^{\ }$

所以

$$\ln K^{\ominus}(T)=-212/RT-15.4\times 10^{\ }T/R\quad 10^{\ }$$

当 K $(T)=1$ 时，解得 $T=371\text{K}$。

习题 30 见例题 4-4。

习题 31 试根据下列数据求算反应：



$$C_2H_4(g)+H_2(g)═C_2H_6(g)$$

在 1000K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。已知：

(1) 在 298K 时，乙烯和乙烷的标准燃烧热分别为－1411 和 －1560kJ·mol^{-1}，液态水的标准生成热为－286kJ·mol^{-1}；

(2) 在 298K 时，$C_2H_4(g)$、$C_2H_6(g)$ 和 $H_2(g)$ 的标准熵分别为 219.5、229.5 和 130.6J·K^{-1}·mol^{-1}；

(3) 在 298K～1000K 范围内，反应的平均热容差 $\Delta C_p=10.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 298K 时：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_c H_m^{\ominus}(C_2H_4)-\Delta_c H_m^{\ominus}(C_2H_6)+\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O)$$

$$=-137\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(C_2H_6)-S_m^{\ominus}(C_2H_4)-S_m^{\ominus}(H_2)$$

$$=-120.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1000K 时：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=[-137\times 10^3+10.8(1000-298)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-129.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=[-120.6+10.8\ln(1000/298)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-107.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=(-129.4\times 10^3+107.5\times 1000)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-21.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus}=13.9$$

习题 32 若将空气加热到 2500K，则有反应：



$$1/2N_2(g) + 1/2O_2(g) = NO(g)$$

试计算该温度下空气中 NO 的摩尔分数。假定空气中所含 O_2 及 N_2 的物质的量之比为 20.8∶79.2。已知 298K 时 NO (g) 的 $\Delta_f G_m^\ominus = 86.69kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus = 90.37kJ \cdot mol^{-1}$，设反应的 $\Delta C_p = 0$。

解 $K^\ominus(298K) = \exp(-2\Delta_f G_m^\ominus/RT) = 4.056 \times 10^{-31}$

$\ln[K^\ominus(2500K)/K^\ominus(298K)] = (\Delta_f H_m^\ominus/R)(1/298 - 1/2500)$

解得：

$$K^\ominus(2500K) = 3.249 \times 10^{-3}$$



$$N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$$

平衡时： $0.792 - x \quad 0.208 - x \quad 2x$

$K^\ominus = K_x = 4x^2/[(0.792 - x)(0.208 - x)]$

因 $K^\ominus(2500K)$很小，所以上式可简化为：

$K^\ominus(2500K) = 3.249 \times 10^{-3} \approx 4x^2/(0.208 \times 0.792)$

$x = 0.012$

则空气中 NO 的摩尔分数为 0.024。

习题 33 在标准压力和 250℃时，用物质的量之比为 1∶2 的 CO 及 H_2 合成甲醇，反应为：



$$CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$$

试求算平衡混合物中甲醇的摩尔分数。(设反应热不随温度而变。所需数据自己查表)

解 查表得 298K 时：

	CO(g)	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	−110.52	−201.17
$\Delta_f G_m^\ominus/kJ \cdot mol^{-1}$	−137.269	−161.88

$\Delta_r G_m^\ominus(298K) = -24.61kJ \cdot mol^{-1}$

$K^\ominus(298K) = 2.062 \times 10^4$

$\Delta_r H_m^\ominus(298K) = -90.65kJ \cdot mol^{-1}$

$\ln[K^\ominus(523K)/K^\ominus(298K)] = (\Delta_r H_m^\ominus/R)(1/298 - 1/523)$

$K^\ominus(523K) = 3.00 \times 10^{-3}$



$$CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)$$

平衡时： $1-n$　$2(1-n)$　　　n　　$\Sigma n=3-2n$

$$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})^{-2}=K_x=n(3-2n)^2/[4(1-n)^3]$$

因 $K^{\ominus}$很小，n 很小，所以上式可简化为：

$$K^{\ominus}=9n/4=3.00\times10^{-3}$$

$$n=1.34\times10^{-3}$$

混合物中甲醇的摩尔分数为：

$$x=1.34\times10^{-3}/3=4.45\times10^{-4}$$

习题 34　反应 $NH_4HS(s)=NH_3(g)+H_2S(g)$ 的 $\Delta_rH_m^{\ominus}=94kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta C_p=0$，298K 时 $NH_4HS(s)$ 的分解压力为 6.08×10^4Pa，(1) 试计算 308K 时，$NH_4HS(s)$ 的分解压力；(2) 若将各为 0.6mol 的 $H_2S(g)$ 和 $NH_3(g)$ 放入 $20dm^3$ 容器中，试计算 308K 时生成 $NH_4HS(s)$ 为多少?

解　$NH_4HS(s)=NH_3(g)+H_2S(g)$

(1) $K_1^{\ominus}=[p(NH_3)/p^{\ominus}][p(H_2S)/p^{\ominus}]$

$$=(p/2p^{\ominus})^2=9.00\times10^{-2}$$

$$\ln(K_2^{\ominus}/K_1^{\ominus})=(\Delta_rH_m^{\ominus}/R)(1/298-1/308)$$

$$K_2^{\ominus}=0.308=(p/2p^{\ominus})^2$$

$$p=1.12\times10^5Pa$$

(2) $n(总)=pV/RT$

$$=1.12\times10^5\times20\times10^{-3}/(8.314\times308)mol$$

$$=0.88mol$$

$$n(NH_3)=n(H_2S)=0.44mol$$

$$n(NH_4HS)=(0.6-0.44)mol=0.16mol$$

习题 35　630K 时反应 $2HgO(s)=2Hg(g)+O_2(g)$ 的 $\Delta_rG_m^{\ominus}=44.3kJ\cdot mol^{-1}$，试求算此温度时反应的 $K^{\ominus}$及 HgO(s) 的分解压力。若反应开始前容器中已有 10^5Pa 的 O_2，试求算 630K 达到平衡时与 HgO 固相共存的气相中 Hg(g) 的分压力。

解 $K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)=2.12\times10^{-4}$

$$K^{\ominus}=K_p(p^{\ominus})^{-3}=p^2(\mathrm{Hg})p(\mathrm{O_2})(p^{\ominus})^{-3}=4p^3(\mathrm{O_2})(p^{\ominus})^{-3}$$
$$=2.12\times10^{-4}$$

$p(\mathrm{O_2})=3.80\mathrm{kPa}$

p(分解)$=3p(\mathrm{O_2})=11.4\mathrm{kPa}$

当反应开始前容器中已有 10^5Pa 的 O_2 时：

$$K^{\ominus}=2.12\times10^{-4}=p^2(\mathrm{Hg})(10^5+p(\mathrm{Hg}))(p^{\ominus})^{-3}$$

解得：

$p(\mathrm{Hg})=1.49\mathrm{kPa}$

习题 36 见例题 4-13。

习题 37 已知反应 $2SO_3(g)=2SO_2(g)+O_2(g)$ 的 $K^{\ominus}$(1000K)$=0.290$。试求算在该温度及标准压力时 SO_3 的解离度；欲使 SO_3 的解离度降低到 20%，系统总压力应控制为多少？



解 $2SO_3(g)=2SO_2(g)+O_2(g)$

平衡时：$2(1-\alpha)$ $\quad 2\alpha \quad \alpha \quad \Sigma n_i=2+\alpha$

$$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})=K_x=\frac{4\alpha^3}{4(1-\alpha)^2(2+\alpha)}=0.290$$

以尝试法解得：$\alpha=0.539$

当解离度 $\alpha=0.20$ 时：

$$K^{\ominus}=0.290=K_x(p/p^{\ominus})=5.68\times10^{-3}(p/p^{\ominus})$$

$p=5.11\times10^6\mathrm{Pa}$

习题 38 反应 $N_2O_4(g)=2NO(g)$ 在 60℃时 $K^{\ominus}=1.33$。试求算在 60℃及标准压力时：

(1) 纯 N_2O_4 气体的解离度；

(2) 1molN_2O_4 与 2mol 惰性气体中，N_2O_4 的解离度；

(3) 当反应系统的总压力为 10^6Pa 时，纯 N_2O_4 的解离度又为若干？



解 (1) $N_2O_4(g)=2NO(g)$

$1-\alpha \quad 2\alpha \quad \Sigma n_i=1+\alpha$

$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})=K_x=4\alpha^2/(1-\alpha^2)=1.33$

$\alpha=0.50$

(2) $\Sigma n_i=3-\alpha$

$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})=K_x=4\alpha^2/[(1-\alpha)(3+\alpha)]=1.33$

$4\alpha^2+2\alpha-3=0$

$\alpha=0.651$

(3) $K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})=4\alpha^2/[(1-\alpha^2)(p/p^{\ominus})]=1.33$

$\alpha=0.18$

习题 39 某合成氨厂用的氢气是由天然气 $CH_4(g)$ 与 $H_2O(g)$ 反应而来，其反应为：



$$CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$$

已知此反应在 1000K 进行，此时 $K^{\ominus}=26.56$。如果起始时 CH_4 与 H_2O 的物质的量之比为 1 : 2，试求算欲使 CH_4 的转化率为 78%，反应系统的压力应为多少？



解 $CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$

$1-x \quad 2-x \quad x \quad 3x \quad \Sigma n_i=1+x$

$K^{\ominus}=25.56=K_x(p/p^{\ominus})^2$

$=[27x^3/(1-x)(2-x)(3+2x)^2](p/p^{\ominus})^2$

当 $x=0.78$ 时，解得：

$p=3.90\times10^5\text{Pa}$

习题 40 某催化剂可使反应：



$$CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)$$

在 500℃时很快达到平衡。若加入 1mol CO 和 2mol H_2，只要能得到 0.1mol CH_3OH，此法就有价值。设反应热不随温度变化。试计算该反应所需要的压力为多少？已知在 298K 时的下列数据：

解 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-90.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\ominus}=-219.04\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

	$H_2(g)$	$CO(g)$	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$	0	−110.54	−201.16
$S_m^{\ominus}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	130.59	197.56	239.7

$\Delta_r G_m^{\ominus} = 78.7 kJ \cdot mol^{-1}$

$K^{\ominus} = 4.8 \times 10^{-6}$



$CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$

0.9mol　1.8mol　0.1mol　　$\Sigma n = 2.8mol$

$K^{\ominus} = [0.1 \times 2.8^2/(0.9 \times 1.8^2)](p/p^{\ominus})^{-2} = 4.8 \times 10^{-6}$

$p = 2.39 \times 10^7 Pa$

习题 41　298K 时，正辛烷的标准燃烧热是 $-5512.4kJ \cdot mol^{-1}$，$CO_2(g)$ 和液态水的标准生成热分别为 -393.5 和 $-285.8kJ \cdot mol^{-1}$；正辛烷、氢气和石墨的标准熵分别为 463.71、130.59 和 $5.69J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

(1) 试求算 298K 时正辛烷生成反应的 $K^{\ominus}$；

(2) 增加压力对提高正辛烷的产率是否有利？为什么？

(3) 升高温度对提高其产率是否有利？为什么？

(4) 若在 298K 及标准压力下进行此反应，达到平衡时正辛烷的摩尔分数能否达到 0.1？若希望正辛烷的摩尔分数达到 0.5，试求算 298K 时需要多大的压力才行？



解　$C_8H_{18}(g) + 12.5O_2(g) = 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$

$\Delta_r H_m^{\ominus} = 8\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2) + 9\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O) - \Delta_c H_m^{\ominus}(C_8H_{18})$

$\quad = \Delta_f H_m^{\ominus}(C_8H_{18}) = -207.8kJ \cdot mol^{-1}$



$8C(s) + 9H_2(g) = C_8H_{18}(g)$

$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(C_8H_{18}) - 9S_m^{\ominus}(H_2) - 8S_m^{\ominus}(C)$

$\quad = -757.12J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = 17.8kJ \cdot mol^{-1}$

$K^{\ominus} = 7.54 \times 10^{-4}$

(2) $K^{\ominus} = K_x(p/p^{\ominus})^{-8}$，压力增加，$K_x$ 也增加，对提高正辛

烷的产率有利。

(3) 由于 $\Delta_r H_m^{\ominus}<0$，升高温度，$K^{\ominus}$下降，所以对提高正辛烷的产率不利。

(4) 反应 $8C(s)+9H_2(g)=C_8H_{18}(g)$平衡时摩尔分数为：

$$x(H_2)=0.9,\ x(C_8H_{18})=0.1$$

$$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})^{-8}=K_x=0.1/0.9^9=0.258$$

$K^{\ominus}$值远大于 7.54×10^{-4}，所以正辛烷的摩尔分数达不到 0.1。

$$K^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})^{-8}=(0.5/0.5^9)(p/p^{\ominus})^{-8}=7.54\times10^{-4}$$

$$p=4.98\times10^5\text{Pa}$$

习题 42 某接触法制硫酸的工厂中，在煅烧硫铁矿 (FeS_2) 后所得气体成分为：$SO_2$7.8% (摩尔分数，下同)，$O_2$10.8%，$N_2$81.4%。将此混合气通过 500℃盛有钒触媒的转化塔，使 SO_2 氧化成 SO_3。设反应可接近达到平衡，试计算在标准压力下离开转化塔时的气体组成。已知 500℃时反应 $SO_2+1/2O_2=SO_3$ 的 $K^{\ominus}=85$。(提示：求解 $K^{\ominus}$表示式的代数方程时可用尝试法)

解 取 100mol 混合气为系统，反应：



$$SO_2(g)+1/2O_2(g)=SO_3(g)$$

平衡时： $7.8-n$ $10.8-n/2$ n $\Sigma n_i=100-n/2$

$$K^{\ominus}=85=K_x(p/p^{\ominus})^{-1/2}=K_x=\frac{n(100-n/2)^{1/2}}{(7.8-n)(10.8-n/2)^{1/2}}$$

即

$$\frac{n}{7.8-n}=85\left(\frac{10.8-n/2}{100-n/2}\right)^{1/2}$$

用尝试法解得：

$$n=7.5$$

离塔时的气体组成：

SO_2 为 0.33%；O_2 为 7.1%；SO_3 为 7.5%；N_2 为 85.2%。

习题 43 由 1mol CO 和 1mol H_2 组成的水煤气与 5mol 的水蒸气混合，在 500℃及常压下通过催化剂发生下列反应：



$$CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)\quad K^{\ominus}=5.5$$

反应后将混合气体冷却使剩余水蒸气凝结而得到干燥气体。

(1) 试计算用此法所得干燥气中 CO 的摩尔分数为若干？

(2) 如果是在 500℃、5×10^5Pa 下反应，能否使 CO 含量有所下降？

(3) 实际上，由上述方法所得的干燥气中含 CO4%，$H_2$65%，$CO_2$31%。为除去其中的 CO_2，将此混合气在 17℃及 3.0×10^6Pa 时通入水洗塔。假定现有 100mol 混合气，欲除去 99%的 CO_2，试计算最少需用多少水？

(4) 试计算在上述情况下损失 H_2 的百分数。已知 CO_2、H_2 在 17℃及标准压力时在水中的溶解度分别为 $0.0425\text{mol}\cdot(\text{dm 水})^{-3}$和 $0.000\ 84\text{mol}\cdot(\text{dm 水})^{-3}$。

解



$$CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$$

平衡时：　$1-n$　　$5-n$　　n　　$1+n$　　$\Sigma n_i=7\text{mol}$

(1) $K^{\ominus}=K_n=\dfrac{n(1+n)}{(1-n)(5-n)}=5.5$

得　$n=0.92$。

$$x(CO)=(1-n)/(2+n)=0.03$$

(2) 因 $K^{\ominus}=K_n$，所以改变压力不能改变平衡浓度。

(3) $p(CO_2)=3.0\times10^6\times0.31=9.3\times10^5\text{Pa}$

CO_2 溶解度：

$c=p(CO_2)\times0.0425\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}/p^{\ominus}=0.39\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

须用水：

$V(H_2O)=31\times0.99/0.39\text{dm}^3=78.7\text{dm}^3$

(4) $p(H_2)=3.0\times10^6\times0.65\text{Pa}=1.95\times10^6\text{Pa}$

H_2 溶解度：

$c(H_2)=p(H_2)\times0.000\ 84/p^{\ominus}=0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

损失 H_2 的百分数为：

$[c(H_2)V(H_2O)/65]\times100\%=2\%$

4.4 思考题解答

1. 范特霍夫等温方程中的 $\Delta_r G_m$ 是否是由反应从起始到平衡的反应过程中系统自由能的改变量？如何理解此 $\Delta_r G_m$ 的含义？

解 不是，是产物的吉布斯自由能总和与反应物的吉布斯自由能总和之差，即 $\Delta_r G_m = \Sigma \nu_i \mu_i$。因为：

$$(\mathrm{d}G)_{T,p} = \Sigma \mu_i \mathrm{d}n_i = \Sigma \nu_i \mu_i \mathrm{d}\xi$$

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Sigma \nu_i \mu_i = \Delta_r G_m$$

所以，$\Delta_r G_m$ 的数值等于系统吉布斯自由能随 ξ 的变化率。

2. 由第二章知，只有在等温等压条件下，才能用 ΔG 判断过程的方向。有些气相反应的压力随反应进度而变化，但仍可用反应的 ΔG 判断反应自发进行的方向，如何理解？

解 从上题可知，$\Delta_r G_m = \Sigma \nu_i \mu_i$(产物)$-\Sigma \nu_j \mu_j$(反应物)，只要反应物、产物的温度和压力相同，并只作体积功，$\Delta_r G_m$ 就可作为判据。

3. 反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 有何异同？如何理解它们各自的物理意义？

解 $\Delta_r G_m$ 表示反应的吉布斯自由能变，对于确定的反应来说，$\Delta_r G_m$ 有确定值，但其数值不是常数，与 Q_a 有关；$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 表示反应的标准吉布斯自由能改变量，其数值与标准态的选择有关，当确定标准态后，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是一常数。

4. 由分压定律可导出理想气体反应 $K^{\ominus}$ 与 K_x 的关系。能否用化学势表达式直接导出 K_x？此时的标准态是什么？此时的标准态化学势与惯用的气体标准态（$p^{\ominus}$）化学势之间的关系如何？

解 可以由化学势表达式直接导出 K_x，此时的标准态为指定温度和压力下的纯理想气体。标准态化学势为：

$$\mu_i^{\ominus}(T,p) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT\ln(p/p^{\ominus})$$

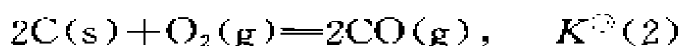
5. 反应 $N_2O_4 = 2NO_2$ 既可以在气相中进行，也可在 CCl_4 或 $CHCl_3$ 为溶剂的溶液中进行。若都用体积摩尔浓度来表示其平衡常数 K_c，在相同温度时，这三种情况的 K_c 是否相同？为什么？

解 不同。因为标准态不同。

6. 有反应：



$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$， $K^{\ominus}(1)$



$2C(s)+O_2(g)=2CO(g)$， $K^{\ominus}(2)$



$2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g)$，$K^{\ominus}(3)$

试导出 $K^{\ominus}(1)$、$K^{\ominus}(2)$、$K^{\ominus}(3)$三者之间的关系。从中可得出何种启示？

解 (3)＝2(1)－(2)

$\Delta_r G_m^{\ominus}(3) = 2\Delta_r G_m^{\ominus}(1) - \Delta_r G_m^{\ominus}(2)$

$K^{\ominus}(3) = [K^{\ominus}(1)]^2 / K^{\ominus}(2)$

$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是反应方程式的代数和关系，$K^{\ominus}$则是乘除关系。

7. 将 N_2 与 H_2 以 1∶3 的分子比混合，并使之反应生成 $NH_3(g)$。平衡时，设 $NH_3(g)$的摩尔分数为 x，且 $x \ll 1$。试证明 x 与系统总压力 p 成正比。

解 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$



平衡时：$(1-x)/4$　$3(1-x)/4$　x

$$K^{\ominus} = \frac{x^2}{1/4(1-x)[3/4(1-x)]^3}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-2} \approx 9.74 \times 10^4 \left(\frac{x}{p}\right)^2$$

（因 $x \ll 1$）

所以：

$x = 3.20 \times 10^{-3}(K^{\ominus})^{1/2} p$，即 $x \propto p$。

8. 试以合成氨的反应 $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$为例，证明原料气配比符合反应式中的计量数比（即 $n(N_2):n(H_2)=1:3$）时，产物的平衡产量可达最高值。

解 设 $n(N_2):n(H_2)=1:y$，平衡时 $NH_3(g)$的摩尔分数为 x，则 $N_2(g)$和 $H_2(g)$的摩尔分数分别为$(1-x)/(y+1)$和 $y(1-$

$x)/(y+1)$。当 T、p 都确定时，K_x 为常数。

$$K_x=\frac{x^2}{\left(\frac{1-x}{y+1}\right)\left[\frac{y(1-x)}{y+1}\right]^3}=\frac{(y+1)^4}{y^3}\frac{x^2}{(1-x)^4}$$

即

$$\frac{(y+1)^4}{y^3}=K_x\left[\frac{x^2}{(1-x)^4}\right]^{-1}=Y(y)$$

对 $Y(y)$求微分并令其为零：

$$\mathrm{d}Y(y)/\mathrm{d}y=y^{-6}[4y^3(y+1)^3-3y^2(y+1)^4]=0$$

求得：$y=3$

9. 勒·夏特列（Le Chatelier）提出“平衡移动原理”，其内容为：“如果对一平衡系统施加外部影响，如改变浓度、压力或温度等，则平衡将向减少此外部影响的方向移动。”试将浓度、压力、惰性气体及温度对化学平衡影响的结果，与平衡移动原理比较。

解 浓度：增加反应物的浓度，平衡向产物方向移动，使反应物浓度减小。

压力：压力增大，平衡向 $\Delta\nu<0$ 的方向移动，使压力减小。

惰性气体：增加惰性气体，平衡向 $\Delta\nu>0$ 的方向移动，使惰性气体比例减小。

温度：升高温度，平衡向吸热方向移动，减少温度的升高。

10. 见例题 4-1。

第五章 多相平衡

5.1 内容提要

5.1.1 相律

在平衡系统中，联系组分数 K、相数 Φ、自由度数 f 及影响系统平衡的外界因素 n 之间关系的规律称为相律，其通式为 $f=K-\Phi+n$。当外界条件只有温度和压力时，相律形式为 $f=K-\Phi+2$。

5.1.2 单组分系统两相平衡

(1) 克拉贝龙(Clapeyron)方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_x H_m}{T\Delta_x V_m}$$

式中 x 代表 vap、fus、sub。

对于固液平衡系统：

$$p_2-p_1=\frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m}\ln\frac{T_2}{T_1}\approx\frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m}\frac{T_2-T_1}{T_1}$$

(2) 克劳修斯-克拉贝龙方程

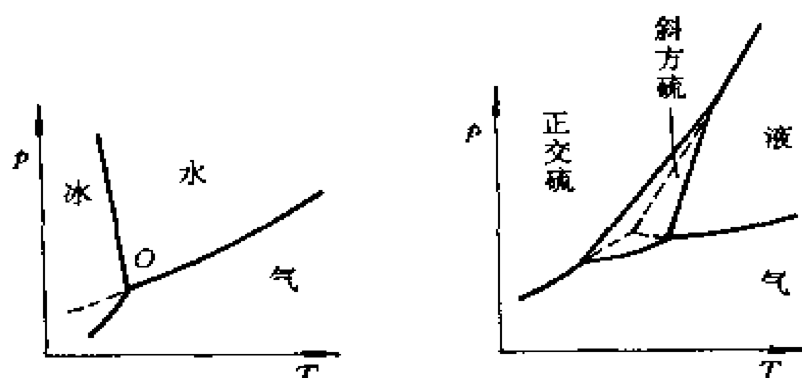
$$\frac{\mathrm{d}\ln(p/\mathrm{Pa})}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT}+C \quad （若 \Delta_{vap}H_m 为常数）$$

C 为积分常数。将上式中 $\Delta_{vap}H_m$ 换成 $\Delta_{sub}H_m$，即可适用于固气平衡系统。

5.1.3 单组分系统相图(p-T 图)

单组分系统 p-T 相图的特征：相图上的区域为单相区，$f=2$；相间交界线为两相平衡线，$f=1$，p 与 T 之间的关系服从克拉贝龙方程；两线的交点为三相点，$f=0$，因此三相点有确定值；根据相律 $f=3-\Phi$，单组分系统最多只能有三个相平衡共存。



(a)水的相图　　(b)硫的相图

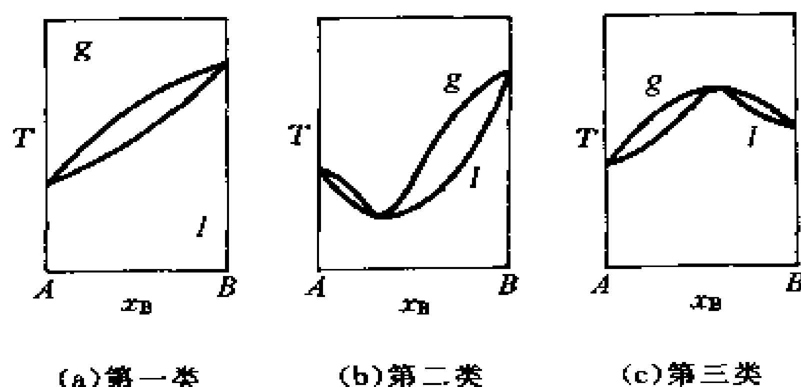
图 5-1

5.1.4 二组分系统

(1) 气液平衡系统(或液液平衡系统)

① 完全互溶的双液系统的 T-x 图

根据溶液蒸气压相对于拉乌尔定律偏差，分以下三类：



(a)第一类　　(b)第二类　　(c)第三类

图 5-2

② 部分互溶的双液系统的 T-x 图

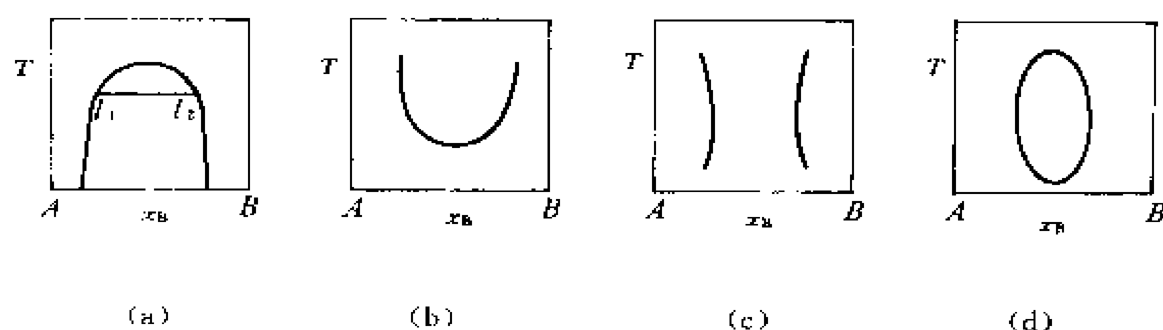


图 5-3

其中最常见的是(a)，具有最高互溶温度的 T-x 图。

③ 完全不互溶双液系统：其总蒸气压等于两纯组分蒸气压之和，其 T-x 图同图 5-4(b)。

(2) 固液系统

绘制固液系统相图常用溶解度法和热分析法(步冷曲线)。前者一般用于水盐系统；后者用于两种熔点相差不是非常大的固体系统。固液系统相图主要有以下几种类型：

① 固相完全不互溶的 T-x 图。

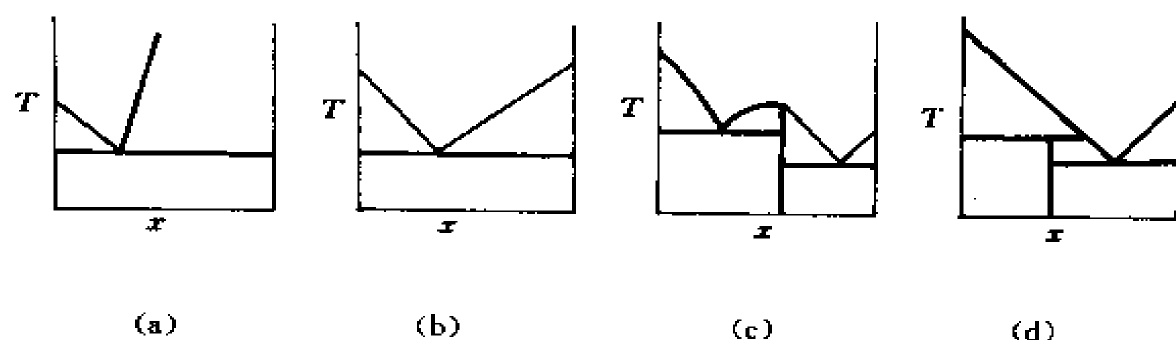


图 5-4

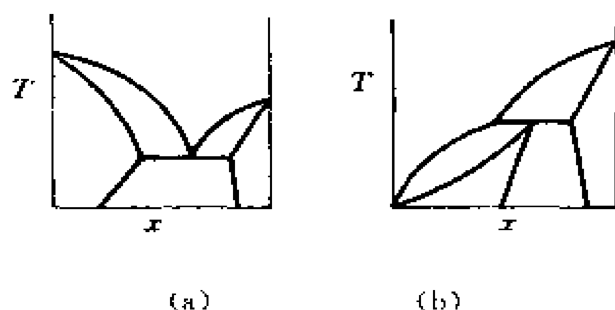
(a) 有简单低共熔混合物的系统，如图 5-4(a)、(b)。

(b) 生成稳定化合物的系统，如图 5-4(c)，其相图为两个简单低共熔点的相图拼合而成。

(c) 生成不稳定化合物的系统，如图 5-4(d)，相图中有一“T”字形。

② 固相完全互溶的固液相图形状如同图 5-2。

③ 固相部分互溶的 T-x 相图，如图 5-5。(a)系统有一低共熔点；(b)系统有一转熔点。



(a) (b)

图 5-5

二组分系统相图的共同特征：

① 所有的曲线都是两相平衡线，曲线上的点为相点；

② 图中的水平线都是三相线，三个相点分别在水平线段的两端和交点上，三相线上 $f=0$；

③ 图中垂直线表示单组分化合物。如果是稳定化合物，垂直线顶端与曲线相交，如果是不稳定化合物，垂直线顶端与水平线相交，呈"T"字形；

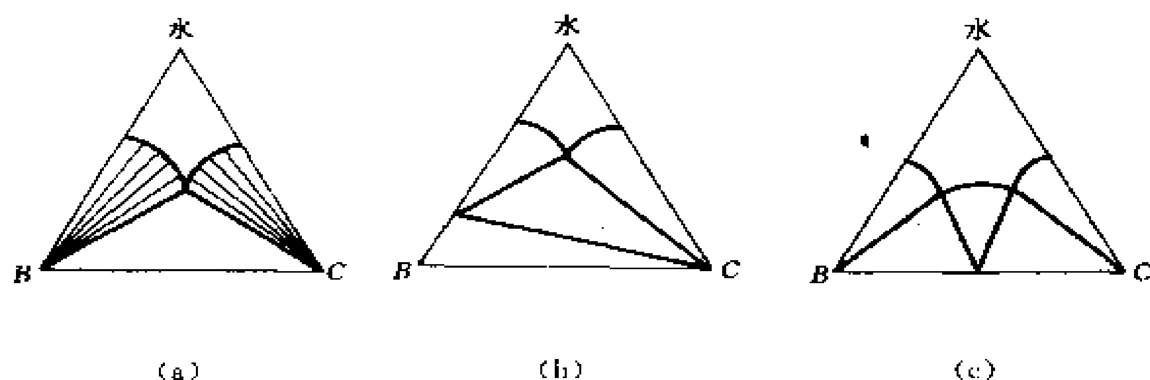
④ 围成固溶体(单相)的线段中不含三相水平线；

⑤ 两相平衡共存区内可适用杠杆规则。

5.1.5 三组分系统

三组分系统的相图用等边三角形表示。相图类型有以下两种：

(1) 二盐一水系统。此类相图在分离提纯盐类过程中有重要作用。相图见图 5-6。其中，(a)固相为纯盐；(b)固相生成水合物；(c)固相生成复盐的系统。



(a) (b) (c)

图 5-6

（2）部分互溶的三组分系统，相图见图 5-7。此类相图在萃取分离过程中有重要作用。

三组分系统相图的共同特征：

① 相图中的扇形区和帽形区是两相共存区，区域中的线段为结线，适用杠杆规则；

② 三角形区为三相共存区，每相的成分和状态由三角形的顶点来描述；

③ 三相共存区可适用重心规则。

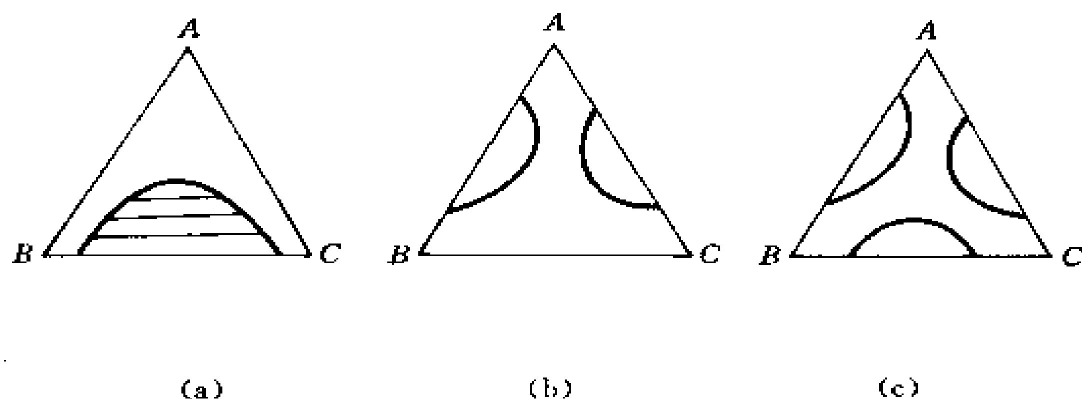


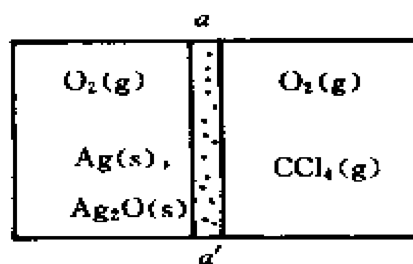
图 5-7

5.2 例题分析

例题 5-1 回答下列问题：

（1）一种含有 K^+、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 的水溶液系统，求其组分数是多少？在某温度和压力下，此系统最多能有几相平衡共存？

（2）一系统如图所示，其中半透膜 aa' 只能允许 O_2 通过，求系统的组分数、相数和自由度数？



（3）在密闭的容器中 KNO_3 饱和溶液与其水蒸气呈平衡，并且存在着从溶液中析出的细小 KNO_3 晶体，问该系统中组分数、

相数和自由度各为多少？

(4) 请说明在固液平衡系统中，稳定化合物、不稳定化合物与固溶体三者的区别，它们的相图各有何特征？

(5) 请说明低共熔过程与转熔过程有何异同？低共熔物与固溶体有何区别？

解 (1) 选择 K^+、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 和 H_2O 作为研究对象，则系统中的物种数 $S=5$，它们之间没有化学平衡，即 $R=0$；但溶液保持电中性，正负离子之间必定存在浓度关系，$[K^+]+[Na^+]=\frac{1}{2}[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$，即 $R'=1$。所以组分数 $K=5-0-1=4$。

若考虑系统中可能析出固体，选择 K^+、Na^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、H_2O 和 K_2SO_4、Na_2SO_4、KNO_3、$NaNO_3$ 为研究对象，那么系统中的物种数 $S=9$，此时有四个独立的化学平衡，$R=4$，电中性限制条件依然存在 $R'=1$，所以系统的组分数 $K=9-4-1=4$。可见对于指定的系统，考虑问题的方法不同，物种数是不同的，但系统的组分数却是确定的。

在温度和压力均指定时，相律表达式应为 $f=K-\Phi$，当 $f=0$ 时，$\Phi=4$，即系统最多能有四相平衡共存。

(2) 系统的物种数 $S=4$，但存在一个独立的化学平衡：$2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Ag_2O(s)$，所以系统的组分数 $K=4-1=3$。

由于存在半透膜，气体不能完全混合成一相，而是膜两侧各有一气相，所以系统的相数 $\Phi=4$。

在相律的推导过程中，假设各相的温度和压力相同，但在本系统中，由于半透膜的存在，膜两侧压力不同，所以，相律表达式应为 $f=K-\Phi+3=3-4+3=2$。系统的自由度数为 2，即膜两侧的压力和温度三个变量中只有两个是独立的。

(3) 选择 KNO_3 和 H_2O 两种物质作为系统，两者之间既没有化学平衡，亦没有浓度关系，所以系统组分数为 2。

系统中存在水蒸气、水溶液和一种固体，即 $\Phi=3$；依据相律，系统的自由度数 $f=2-3+2=1$。

(4) 稳定化合物：有固定的组成和固定的熔点，存在于固相，在液相中亦有可能存在。当温度低于其熔点时不会发生分解，因此在相图上有最高点，称为相合熔点。在该温度熔化时，形成的液相组成与其固相组成相同。

不稳定化合物：有固定的组成，只在固相存在，在液相中不存在。加热时，在其熔点之前就会分解成液相和另一种固体，新生的两相组成与不稳定化合物的组成均不同，因此在相图上没有最高点，而为"T"字形。其水平线所代表的温度即为转熔温度，称为不相合熔点。

固溶体即固体溶液，是混合物，没有固定组成，其组成可以在一定范围内变化，因此在相图上固溶体可以占据一个区域。

(5) 低共熔过程与转熔过程的相同之处在于，都是两个固相与一个液相平衡共存，自由度为零；不同之处在于，①低共熔过程的液相成分介于两固相之间，转熔过程的固相介于液相和另一固相之间；②转熔过程是化学过程，低共熔过程没有物质的生成和消失，不是化学过程；③低共熔点是液相能够存在的最低温度，转熔温度则是不稳定化合物能够存在的最高温度。

低共熔物与固溶体的区别：固溶体是一组分溶解于另一组分内形成的固体溶液，为单相；而低共熔物是两种固体的混合物。

例题 5-2 固态氨和液态氨的饱和蒸气压与温度的关系分别为：

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=27.92-3754/(T/\mathrm{K})$$

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=24.38-3063/(T/\mathrm{K})$$

试求：(1)氨的三相点的温度与压力；(2)氨的汽化热、升华热和熔化热。(《物理化学简明教程》第五章习题 16)

解 (1) 设三相点的温度和压力分别为 T、p，此时 $p(\mathrm{s})=p(\mathrm{l})$，所以：

$$27.92-3754/(T/\mathrm{K})=24.38-3063/(T/\mathrm{K})$$

$$T=195.2\mathrm{K}$$

将 T 代入上两式中任一式，即可求得三相点时的蒸气压：

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=27.92-3754/195.2$$

$$p=5.93\mathrm{kPa}$$

（2）克劳修斯-克拉贝龙方程为：

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=-\frac{\Delta_{\mathrm{sub}}H_{\mathrm{m}}}{RT}+C$$

对比

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=27.92-3754/(T/\mathrm{K})$$

所以

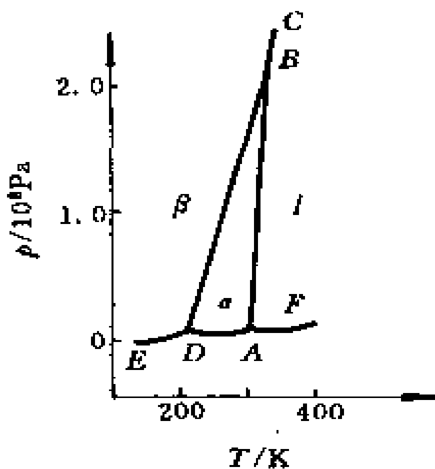
$$\Delta_{\mathrm{sub}}H_{\mathrm{m}}=(3754\times8.314)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}=31.21\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

同理

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}=(3063\times8.314)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}=25.47\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}=\Delta_{\mathrm{sub}}H_{\mathrm{m}}-\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}=5.74\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

例题 5-3　试根据下列知识，大约画出 HAc 的相图。(1)固体 HAc 的熔点为 16.6℃，此时的饱和蒸气压为 1.2×10^{2}Pa；(2)固体 HAc 有 α 和 β 两种晶型，这两种晶型的密度都比液体大，α 晶型在低压下是稳定的；(3)α 晶型和 β 晶型与液体成平衡的温度为 55.2℃，压力为 2×10^{8}Pa；(4)α 晶型和 β 晶型的转化温度（即 α 和 β 的平衡温度）随压力降低而降低；(5) HAc 的正常沸点为 118℃。（《物理化学简明教程》第五章习题 15）



解　1. 根据题意(1)，HAc 的三相点为 1.2×10^{2}Pa、289.8K，见图中 A 点；

2. 根据题意(3)，α 晶型与 β 晶型及液相共存的三相点为 2×10^{8}Pa、328.4K，见图中 B 点；

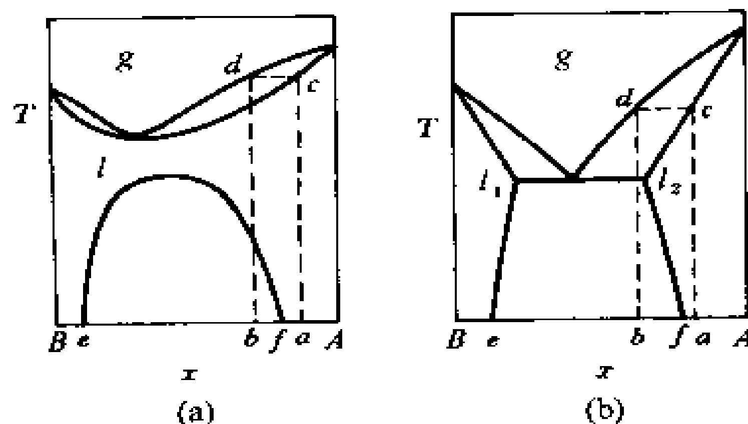
3. 连 AB 线，此线为 α 固相与液相的固液平衡线，BC 线为 β 固相与液相的固液平衡线。因为根据题意(2)，α 晶型在低压下稳定，且这两种晶型的密度都比液相大，即 $V_m(s)<V_m(l)$，由克拉贝龙方程得$\frac{dp}{dT}>0$，所以 AB 线和 BC 线的$\frac{dp}{dT}$为正值。

4. 过 B 点作一斜线 BD，此线为 α 晶型与 β 晶型的两相平衡线。从题意(4)可知此线的$\frac{dp}{dT}>0$。

5. 根据题意(5)，F 点为沸点($p^\ominus$，118℃)，连 AF 线为 HAc 的气液平衡线。

6. 气液和气固平衡线的$\frac{dp}{dT}$均为正值，过 A 点和 D 点分别作斜率为正的曲线 AD 和 DE，这两线分别为 α 晶型与气相平衡线和 β 晶型与气相平衡线。

例题 5-4 有(a)、(b)两个 T-x 图，试比较在此两种情况下，从 a 处蒸发出第一滴液体冷凝至 b 处的过程有何不同？



(a) (b)

解 图(a)中，蒸发出的蒸气相组成在 d，冷凝时沿 db 线往下移动，先进入液相单相区，然后进入两液相共存区，形成一对组成分别为 e 和 f 的共轭溶液。

图(b)中，蒸发出的蒸气组成在 d，冷凝至共沸点时，出现三相(l_1,l_2,g)共存，当气相消失后，进入两液相共存区，也形成一对共轭溶液，其相点分别在 e 和 f。

例题 5-5 由 Sb-Cd 系统的一系列不同组成熔点的步冷曲线得到下列数据：

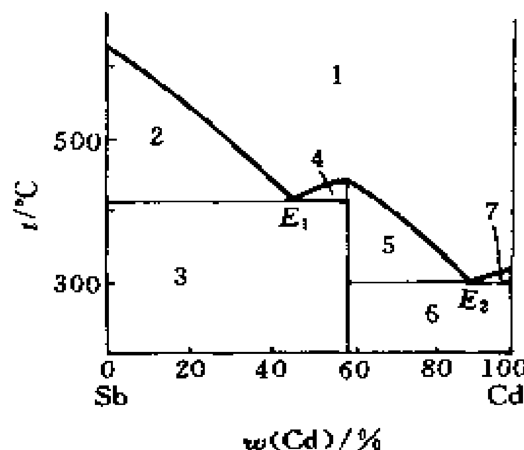
$w_{(Cd)}$（质量分数）	0	0.20	0.375	0.475	0.50	0.583	0.70	0.90	1.00
t（开始凝固温度）/℃	-	550	460	—	419	-	400	—	
t（全部凝固温度）/℃	630	410	410	410	410	439	295	295	321

（1）试根据上列数据画出 Sb-Cd 的相图，标出各区域存在的相和自由度；

（2）将 1kg 含 Cd0.80（质量分数）的熔液由高温冷却，刚到 295℃时，系统中有哪两个相存在，此两相的质量各有若干？

（3）已知 Cd 的 $\Delta_{fus}H_m^{\ominus}=6.11\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求含 Cd0.90（质量分数，下同）、295℃时熔化物中 Cd 的活度系数。（《物理化学简明教程》第五章习题 28）

解 （1）相图如右。根据题意，稳定化合物的组成为含 Cd0.583，设其分子式为 Cd_xSb_y，则



$$y:x=\frac{0.417}{M(\text{Sb})}:\frac{0.583}{M(\text{Cd})}$$

$$=\frac{0.417}{121.75}:\frac{0.583}{112.4}$$

$$\approx 2:3$$

所以稳定化合物分子式为 Cd_3Sb_2。

相区	1	2	3	4 和 5	6	7
相态	l	l+Sb(s)	Sb(s)+ Cd_3Sb_2(s)	l+ Cd_3Sb_2(s)	Cd_3Sb_2(s)+ Cd(s)	l+ Cd(s)
自由度数	2	1	1	1	1	1

（2）刚到 295℃，系统中有 Cd_3Sb_2 固体和低共熔液两个相存在。设 Cd_3Sb_2 为 $m$kg，根据杠杆规则：

$$m:1=(90-80):(90-58.3)$$

$$m=0.315$$

则低共熔液为：(1－0.315)kg＝0.685kg

(3) 含Cd0.90、295℃即为低共熔点 E_2，把Cd作为非理想溶液中的溶剂，则 $a_1=\gamma_1 x_1$。

$$x_1=\left(\frac{0.90}{112.4}\right)\bigg/\left(\frac{0.90}{112.4}+\frac{0.10}{121.75}\right)=0.907$$

根据非理想溶液中活度与凝固点的关系：

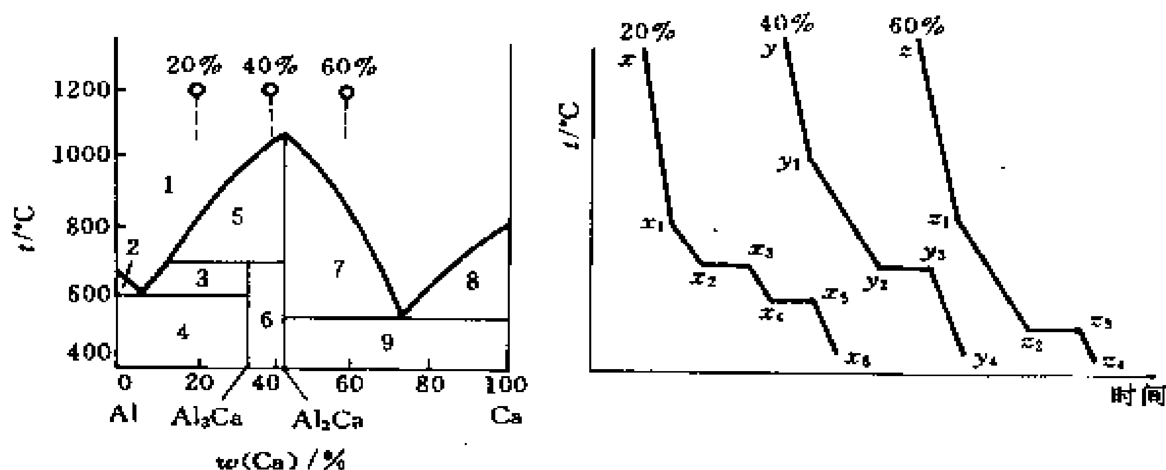
$$\ln a_1=\frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)=\frac{6.11\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{594.2}-\frac{1}{568.2}\right)$$

$$a_1=0.945$$

则：
$$\gamma_1=a_1/x_1=1.04$$

例题 5-6 见Al-Ca系统的相图。(a)试标出各区域存在的相；(b)画出含Ca各为0.20、0.40、0.60(均为质量分数)的溶液的步冷曲线，并叙述其冷却过程的相变化。(《物理化学简明教程》第五章习题31)

解



(a) 各区域存在的相为：

1. 熔液(l)；2. Al(s)＋熔液(l)；3. Al_3Ca(s)＋熔液(l)；

4. Al(s)＋Al_3Ca(s)；5，7. Al_2Ca(s)＋熔液(l)；6. Al_3Ca(s)＋Al_2Ca(s)；8. Ca(s)＋熔液；9. Al_2Ca(s)＋Ca(s)。

(b) 步冷曲线见上图。在冷却过程中的相变化如下：

20%组成：

$x\to x_1$：$\Phi=1(\mathrm{l})$，$f=2(T,x)$。在 x_1 处开始析出 Al_2Ca；

$x_1\to x_2$：$\Phi=2(\mathrm{l}+Al_2Ca(\mathrm{s}))$，$f=1(T)$。$x_2$ 处开始转熔反应；

$x_2\to x_3$：$\Phi=3(\mathrm{l}+Al_3Ca+Al_2Ca)$，$f=0$（$T$ 不变，直至 Al_2Ca 消失）；

$x_3\to x_4$：$\Phi=2(\mathrm{l}+Al_3Ca(\mathrm{s}))$，$f=1(T)$。$x_4$ 处开始析出 Al；

$x_4\to x_5$：$\Phi=3(\mathrm{l}+Al_3Ca+Al)$，$f=0$（$T$ 不变，直至 l 相消失）；

$x_5\to x_6$：$\Phi=2(Al(\mathrm{s})+Al_3Ca(\mathrm{s}))$，$f=1(T)$。

40%组成：

$y\to y_1$：$\Phi=1(\mathrm{l})$，$f=2(T,x)$。在 y_1 处开始析出 $Al_2Ca(\mathrm{s})$；

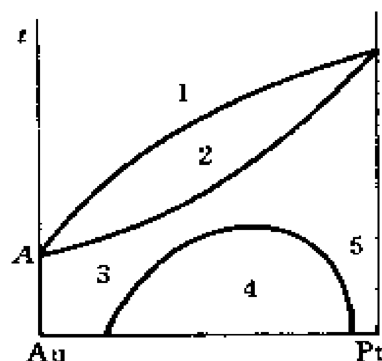
$y_1\to y_2$：$\Phi=2(\mathrm{l}+Al_2Ca)$，$f=1(T)$。在 y_2 处开始转熔反应；

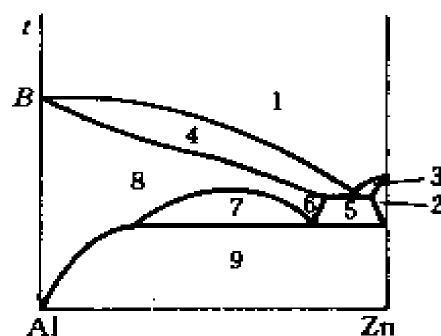
$y_2\to y_3$：$\Phi=3(\mathrm{l}+Al_2Ca+Al_3Ca)$，$f=0$，$T$ 不变，直至 l 相消失；

$y_3\to y_4$：$\Phi=2(Al_3Ca+Al_2Ca)$，$f=1(T)$

60%组成：略。

例题 5-7 以下示出 Au-Pt 及 Al-Zn 系统的温度组成图。左图 A 点所对应的温度是 Au 的熔点；右图 B 点所对应的温度是 Al 的熔点。试指出两个相图中各区域的相态及自由度数。（《物理化学简明教程》第五章思考题 12）





解 Au-Pt 相图：

相区	相数 Φ	相态	自由度数 f
1	1	熔液(l)	2
2	2	熔液(l)+固溶体(s)	1
3	1	固溶体 Ⅰ(s)	2
4	2	固溶体 Ⅰ+固溶体 Ⅱ	1
5	1	固溶体 Ⅱ	2

Al-Zn 相图：

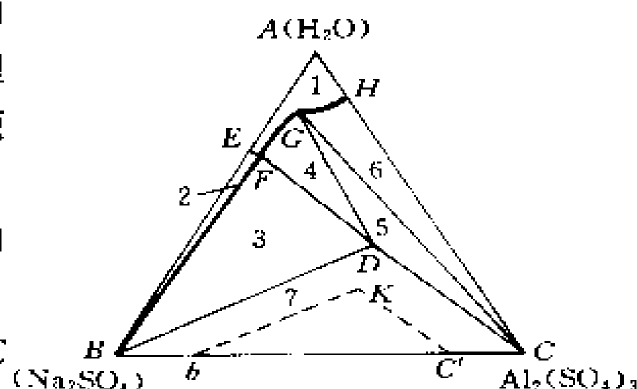
相区	相数 Φ	相态	自由度数 f
1	1	熔液(l)	2
2	1	固溶体 Ⅰ	2
3	2	熔液(l)+固溶体 Ⅰ	1
4	2	熔液(l)+固溶体 Ⅱ	1
5	2	固溶体 Ⅰ+固溶体 Ⅲ	1
6	1	固溶体 Ⅲ	2
7	2	固溶体 Ⅱ+固溶体 Ⅲ	1
8	1	固溶体 Ⅱ	2
9	2	固溶体 Ⅱ+Zn(s)	1

例题 5-8 试用下列数据作 Na_2SO_4-$Al_2(SO_4)_3$-H_2O 的相图，其中复盐是 Na_2SO_4-$Al_2(SO_4)_3\cdot 14H_2O$。

液相	$w(Na_2SO_4)/\%$	33.2	32.0	31.8	28.8	24.5	16.8	10.9	4.72	1.75	0.00
	$w(Al_2(SO_4)_3)/\%$	0.00	1.52	1.87	1.71	2.84	5.63	10.50	17.20	18.60	16.50
固相		钠盐	钠盐	钠盐+复盐	复盐	复盐	铝盐+复盐	铝盐	铝盐	铝盐	铝盐

(1) 标明各区域的相态及自由度数；

(2) 一系统含水 20g，$Al_2(SO_4)_3$50g，$Na_2SO_4$30g，系统中共有几相？质量大约各为多少？如何才能得到纯的复盐？(《物理化学简明教程》第五章习题36)



解 (1) 系统的相图如右。其中 D 为复盐的相点(B：0.193，C：0.465，A：0.342)；E 点(B：33.2，C：0.00)；H 点(B：0.00，C：16.50)；F 点(B：31.8，C：1.87)；G 点(B：16.8，C：5.63)。

相区	Φ	相态	自由度数 f
1	1	溶液(l)	2
2	2	B(s)+饱和溶液	1
3	3	B(s)+D(s)+饱和溶液(l)	0
4	2	D(s)+饱和溶液(l)	1
5	3	D(s)+C(s)+饱和溶液(l)	0
6	2	C(s)+饱和溶液	1
7	3	B(s)+C(s)+D(s)	0

(2) 该系统物系点 K(A：0.20，B：0.30，C：0.50)，位于相区7，所以有三相 B(s)+C(s)+D(s)。由重心规则得(图中虚线)：

$m(Na_2SO_4)=(CC'\times 100)g=19g$，$m(Al_2(SO_4)_3)=(Bb\times 100)g=24g$

m(复盐)$=100-m(NaSO_4)-m(Al_2(SO_4)_3)=57g$

将溶液的浓度控制在 AF 与 AG 线之间，小心蒸发(物系点必须在相区 4 内)，即可得纯复盐。

5.3 习题解答

习题 1 试确定在 $H_2(g)+I_2(g)=2HI(g)$ 的平衡系统中的组分数。(1)反应前只有 HI；(2)反应前有等物质的量的 H_2 和 I_2；(3)反应前有任意量的 H_2、I_2 及 HI。

解 (1) $K=S-R-R'=3-1-1=1$

(2) $K=3-1-1=1$

(3) $K=3-1-0=2$

习题 2 如果系统中有下列相存在，而且在给定的物质之间建立了化学平衡，试确定系统的组分数。

(1) $HgO(s)$、$Hg(g)$、$O_2(g)$；

(2) $C(s)$、$H_2O(g)$、$H_2(g)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$；

(3) $Fe(s)$、$FeO(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$；

(4) $Fe(s)$、$FeO(s)$、$C(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$。

解 系统中各物质的量都是任意的，$R'=0$。

(1) $K=S-R=3-1=2$

(2) $K=S-R=5-2=3$

(3) $K=S-R=4-1=3$

(4) $K=S-R=5-2=3$

习题 3 在水、苯、苯甲酸系统中，若任意指定下列事项，系统中最多有几相？(1)定温；(2)定温、定水中苯甲酸的浓度；(3)定温、定压、定苯中苯甲酸的浓度。

解 (1) $K=3, f=3-\Phi+1=4-\Phi=0, \Phi=4$；

(2) $K=3-1=2, f=2-\Phi+1=3-\Phi=0, \Phi=3$；

(3) $K=2, f=2-\Phi=0$ 时，$\Phi=2$。

习题 4 见例题 5-1(1)。

习题 5 试求下述系统的自由度数，如 $f\neq0$，则指出变量是什么？

(1) 标准压力下水与水蒸气平衡；

(2) 水与水蒸气平衡；

(3) 标准压力下，I_2 在水中和 CCl_4 中分配已达平衡，无 $I_2(s)$ 存在；

(4) $NH_3(g)$、$H_2(g)$、$N_2(g)$ 已达平衡；

(5) 标准压力下，NaOH 水溶液与 H_3PO_4 水溶液混合；

(6) 标准压力下，H_2SO_4 水溶液与 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$ 已达平衡。

解 (1) $K=1, f=1-2+1=0$；

(2) $K=1, f=1-2+2=1$，T 或 p；

(3) $K=3, f=3-2+1=2$，T 及 I_2 在任一相的浓度；

(4) $K=2, f=2-1+2=3$，T、p 及任一气体的浓度；

(5) $K=3, f=3-1+1=3$，T、NaOH 和 H_3PO_4 的浓度；

(6) $K=2, f=2-2+1=1$，T 或 H_2SO_4 的浓度。

习题 6 在平均海拔为 4500m 的西藏高原上，大气压力只有 5.73×10^4Pa。试根据下式计算那里水的沸点。

$$\ln(p/\text{Pa})=25.567-5216/(T/\text{K})$$

解 $\ln 5.73\times10^4=25.567-5216/(T/\text{K})$

$T=357\text{K}$

习题 7 环己烷在其正常沸点为 80.75℃时的汽化热为 $358\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。在此温度时液体和蒸气的密度分别为 0.7199 和 $0.0029\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。(1)计算在沸点时 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 的近似值(即液体体积不计)和精确值(考虑液体体积)；(2)估计在 10^5Pa 时的沸点；(3)欲使环己烷在 25℃沸腾，应将压力降低到若干？

解 (1) 根据克拉贝龙方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T[V_{\text{m}}(\text{g})-V_{\text{m}}(\text{l})]}$$

$$=\left[\frac{358\times84\times10^6}{353.75\times84\times\left(\dfrac{1}{0.0029}-\dfrac{1}{0.7199}\right)}\right]\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 2.95 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(g)} = \left[\frac{358 \times 10^6}{353.75 \times \frac{1}{0.0029}}\right] \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 2.93 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 由 $\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$$\ln\frac{10^5}{101\ 325} = \frac{358 \times 84}{8.314}\left(\frac{1}{353.75} - \frac{1}{(T_2/\text{K})}\right)$$

解得

$T_2 = 353.3\text{K}$

(3) 将 $T_2 = 298\text{K}$，$T_1 = 353.75\text{K}$，$p_1 = 101\ 325\text{Pa}$ 代入上式得：

$$p_2 = 1.50 \times 10^4 \text{Pa}。$$

习题 8 溴苯(C_6H_5Br)的正常沸点为156.15℃，试计算在100℃时溴苯的蒸气压？与实验值 1.88×10^4Pa 比较之(假定溴苯为一正常液体)。

解 根据特鲁顿规则：

$$\Delta_{vap}H_m \approx (88 \times 429.15)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.78 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln\frac{p_2}{p^{\ominus}} = \frac{3.78 \times 10^4}{8.314}\left(\frac{1}{429.15} - \frac{1}{373}\right)$$

解得：

$$p_2 = 2.06 \times 10^4 \text{Pa}$$

p_2 值比实验值高，这是因为溴苯具有极性，分子间作用力使其蒸气压比正常液体低。

习题 9 正丙醇的蒸气压随温度变化有下列数据：

t/℃	50	60	70	80
$p/10^4$Pa	1.16	1.96	3.19	5.01

(1) 用作图法求算正丙醇的 $\Delta_{vap}H_m$；(2) 蒸气压为 2.67×10^4Pa 时的温度为若干？

解

$\ln(p/\text{Pa})$	9.359	9.883	10.37	10.82
$\frac{1}{T}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	3.094	3.001	2.914	2.831

作 $\ln(p/\text{Pa}) \sim \frac{1}{T}$ 图（图略）得直线，斜率 $= -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} = -5.56\times10^3\text{K}$。

$$\Delta_{vap}H_m = 4.62\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $\ln\frac{2.67\times10^4}{1.96\times10^4} = \frac{4.62\times10^4}{8.314}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{(T/\text{K})}\right)$

$$T = 340\text{K}$$

习题 10 通常 $\Delta_{vap}H_m$ 是与温度有关的，当 $\Delta_{vap}H_m = f(T)$ 时，试推导 $\ln p = f(T)$ 的关系式。

(1)假设 $\Delta_{vap}H_m = a + bT$；

(2)假设 $\Delta_{vap}H_m = a + bT + cT^2$；

(3)已知 Hg 的饱和蒸气压可以用下列公式表示：

$$\ln(p/\text{Pa}) = 29.14 - \frac{7664}{(T/\text{K})} - 0.848\ln(T/\text{K})$$

试计算 Hg 在 25℃时汽化热为若干？

解 $\int \text{d}\ln(p/\text{Pa}) = \int \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}\text{d}T$

(1) $\ln(p/\text{Pa}) = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\ln(T/\text{K}) + K'$

(2) $\ln(p/\text{Pa}) = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\ln(T/\text{K}) + \frac{c}{R}T + K''$

(3) Hg 的蒸气压公式同(1)式，所以：

$\Delta_{vap}H_m = a + bT = (6.37\times10^4 - 7.05\times298)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 6.16\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 11 未溶解空气的纯水与冰成平衡的温度为 0.0099℃，压力为 60.99Pa。试计算当压力为 $p^\ominus$ 时，水和冰成平衡的温度为

若干？为何不是 0℃，试解释之。

解 $p_2-p_1=\frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m}\times\frac{T_2-T_1}{T_1}$

$$p^{\ominus}-60.99\text{Pa}=\left[\frac{333.5\times10^6}{\left(\frac{1}{0.9998}-\frac{1}{0.9168}\right)}\times\frac{\Delta(T/\text{K})}{273.0099}\right]\text{Pa}$$

$$\Delta T=-7.5\times10^{-3}\text{K}$$

$$t_2=(0.0099-0.0075)℃=0.0024℃$$

上述结果对应于纯水。若水中溶解了空气成稀溶液，凝固点下降为 0℃。

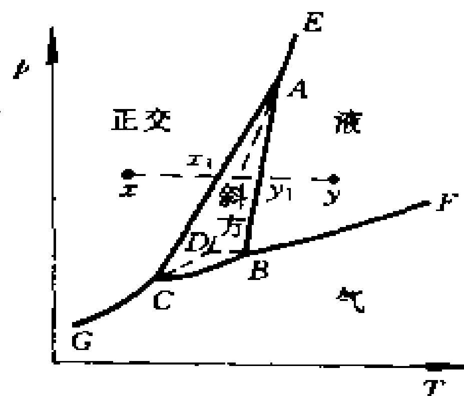
习题 12 一冰溪的厚度为 400m，其密度为 $0.9168\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，试计算此冰溪底部冰的熔点。设此时冰溪的温度为 $-0.20℃$，此冰溪向山下滑动否？

解 $\Delta p=(400\times0.9168\times10^3\times9.80)\text{Pa}=3.593\times10^6\text{Pa}$

$$3.593\times10^6\text{Pa}=\left[\frac{333.5\times10^6}{\left(\frac{1}{0.9998}-\frac{1}{0.9168}\right)}\times\frac{(T_2/\text{K})-273.2}{273.2}\right]\text{Pa}$$

$$T_2=272.93\text{K}$$

因为冰溪的温度比冰溪底部的熔点高，故能向山下滑动。



习题 13 硫的固相有正交和斜方两种晶型。试判断在硫的 p-T 图上应当有哪些单相面，哪些两相线和哪些三相点。

解 4 个单相面：ABC，ACG，GBF，EBF；

6 条两相线：AE，AC，AB，CG，CB，BF；

3 条两相介稳线：AD，CD，BD；

4 个三相点：A，B，C，D（介稳）。

习题 14 硫的相图如上图。(1)试写出图中的线和点各代表

哪些相的平衡；(2)叙述系统的状态在等压下由 x 加热到 y 所发生的相变化。

解 (1) AB 线：S(斜方)⇌S(液)；

BC 线：S(斜方)⇌S(气)；

AC 线：S(正交)⇌S(斜方)；

CG 线：S(正交)⇌S(气)；

BF 线：S(液)⇌S(气)；

AE 线：S(正交)⇌S(液)；

AD 线：S(正交，过热)⇌S(液)；

BD 线：S(液，过冷)⇌S(气)；

CD 线：S(正交，过热)⇌S(气)。

三相点：A 点：S(正交)⇌S(斜方)⇌S(液)；

B 点：S(斜方)⇌S(液)⇌S(气)；

C 点：S(正交)⇌S(斜方)⇌S(气)。

三相介稳点：D 点：S(正交)⇌S(气)⇌S(液)。

(2) x—x_1：单相(正交硫)，$f=1(T)$，升温；

x_1：正交硫转化为斜方硫，两相共存，$f=0$，温度不变，直至正交硫全部转化为斜方硫；

x_1—y_1：单相(斜方硫)，$f=1(T)$，升温；

y_1：斜方硫液化，$\Phi=2$，$f=0$，温度不变至全部液化；

y_1—y：单液相，$\Phi=1$，$f=1(T)$，升温至 y。

习题 15 见例题 5-3。

习题 16 见例题 5-2。

习题 17 在标准压力和不同温度下，丙酮和氯仿系统的溶液组成和平衡蒸气组成有下列数据：

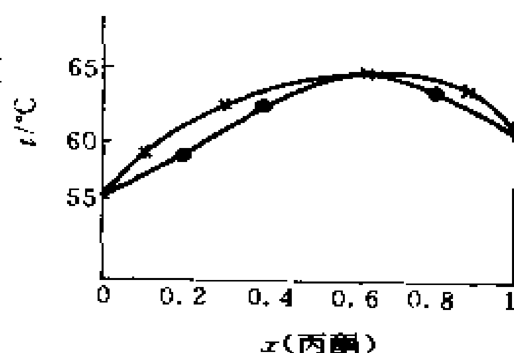
t/℃	56.0	59.0	62.5	65.0	63.5	61.0
x(丙酮，l)	0.00	0.20	0.40	0.65	0.80	1.00
y(丙酮，g)	0.00	0.11	0.31	0.65	0.88	1.00

(1) 画出此物系的 t-x 图；

(2) 将 4mol 氯仿与 1mol 丙酮的混合液蒸馏，当溶液沸点上升到 60℃时，试问整个馏出物的组成约为若干？

(3) 将(2)中所给溶液进行完全分馏，能得何物？

解 (1) t-x 图如右。



(2) 由图看出，$x=0.2$ 的溶液升温至 59℃开始沸腾，馏出物 $y=0.11$，至 60℃时，馏出物 $y=0.14$，故整个馏出物组成为：

y(丙酮)$=(0.11+0.14)/2=0.12$

(3) 完全分馏得纯氯仿和恒沸混合物。

习题 18 下列数据为乙醇和乙酸乙酯在标准压力下进行蒸馏时所得：

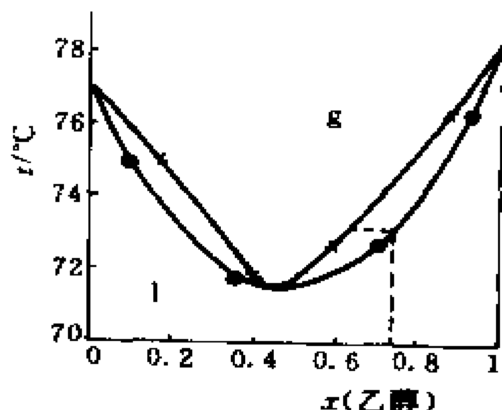
t/℃	77.15	75.0	71.8	71.6	72.8	76.4	78.3
x(乙醇,l)	0	0.100	0.360	0.462	0.710	0.942	1.000
y(乙醇,g)	0	0.164	0.398	0.462	0.600	0.880	1.000

(1) 画出 t-x 图；

(2) 溶液 x(乙醇)$=0.750$ 时，最初馏出物成分是什么？

(3) 用蒸馏塔能否将上述溶液分成纯乙醇和乙酸乙酯？

解 (1) t-x 相图如右。



(2) $x=0.75$ 时，最初馏出物 $y=0.64$。

(3) 不能。只能得恒沸点混合物和纯乙醇。

习题 19 标准压力下，HNO_3-H_2O 系统的组成为：

t/℃	100	110	120	122	120	115	110	100	85.5
$x(HNO_3,l)$	0	0.11	0.27	0.38	0.45	0.52	0.60	0.75	1.00
$y(HNO_3,g)$	0	0.01	0.17	0.38	0.70	0.90	0.96	0.98	1.00

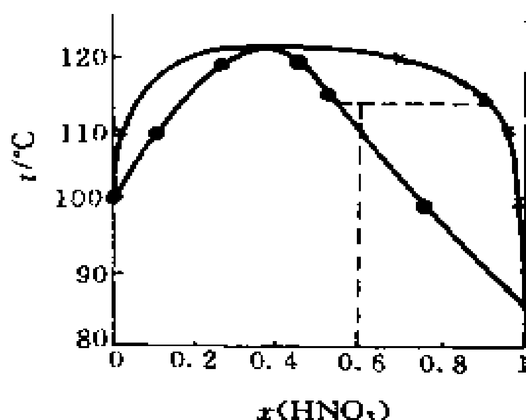
(1) 画出此系统的 t-x 图；

(2) 将 3mol HNO_3 和 2mol H_2O 的混合气冷却到 114℃，互相平衡的两相组成为何？互比量为若干？

(3) 将 3mol HNO_3 和 2mol H_2O 的混合物蒸馏，待溶液沸点升高了 4℃时，整个馏出物组成约为若干？

(4) 将(3)中所给混合物进行完全蒸馏，能得何物？

解 (1) t-x 相图如右。



(2) 见图，$n(g)/n(l)=0.07/0.31=0.23$。

(3) 馏出物，$x(HNO_3)=(0.91+0.95)/2=0.93$。

(4) 完全蒸馏，得纯 HNO_3 和 $x=0.38$ 的恒沸混合物。

习题 20 在 30℃时，以 60g 水与 40g 酚混合，此时系统分成两层。在酚层中含酚的质量分数为 70%；在水层中含水的质量分数为 92%。试计算两层质量各多少？

解 $w(\text{酚层})\times 0.70+w(\text{水层})\times(1-0.92)=40\text{g}$

$w(\text{酚层})\times 0.30+w(\text{水层})\times 0.92=60\text{g}$

解得：

$w(\text{酚层})=51.6\text{g}, w(\text{水层})=48.4\text{g}$

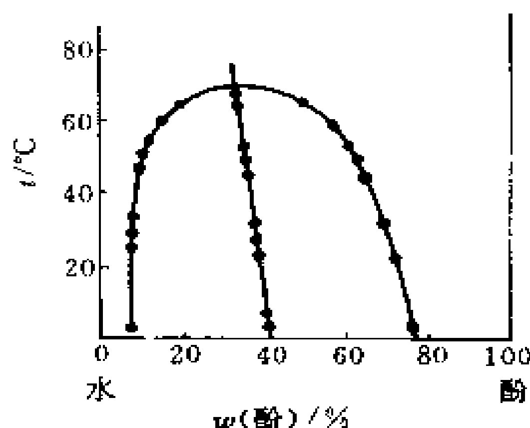
习题 21 由实验测得酚-水系统的数据列表如下：

t/℃	2.6	23.9	29.6	32.5	38.8	45.7	50.0	55.5	59.8	60.5	61.8	65.0
w_1(酚)/%	6.9	7.8	7.5	8.0	7.8	9.7	11.5	12.0	13.6	14.0	15.0	18.5
w_2(酚)/%	75.6	71.2	70.7	69.0	66.0	64.4	62.0	60.0	57.7	55.5	54.0	50.0
w_1、w_2 平均值/%	41.3	39.5	39.1	33.5	37.2	37.1	36.8	36.0	35.7	34.8	34.5	34.3

(1)画出 t-x 图；(2)试利用不同温度下 w_1、w_2 平均值连线与帽形线的交点，确定临界溶解温度及帽形线最高点的组成；(3)若

在 38.8℃将 50g 水和 50g 酚混合，平衡后两液层的组成与质量各为何值？

解 (1) t-x 相图如右。



(2) 临界溶解温度为 69℃，帽形线最高点组成为 w(酚)＝33%。

(3) 38.8℃时，水层 28g 含酚 7.8%，酚层 72g 含酚 66.0%。

习题 22 水和一有机液体构成完全不互溶的混合物系统，在外压力为 9.79×10^4Pa 下于 90℃沸腾。馏出物中有机液的质量分数为 0.70。已知 90.0℃时，水的饱和蒸气压为 7.01×10^4Pa。试求：

(1) 90℃时该有机物的饱和蒸气压；

(2) 该有机物的摩尔质量。

解 (1) $p^*(水)+p^*(有)=(7.01\times10^4+p^*(有))\text{Pa}$

$$=9.79\times10^4\text{Pa}$$

$$p^*(有)=2.78\times10^4\text{Pa}$$

(2) $$\frac{M(有)}{M(水)}=\frac{W(有)}{W(水)}\frac{p^*(水)}{p^*(有)}$$

$$M(有)=\left(18\times\frac{70\times7.01\times10^4}{30\times2.78\times10^4}\right)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 23 若在合成某有机化合物之后进行水蒸气蒸馏，混合物的沸腾温度为 95℃，实验时的大气压力为 9.92×10^4Pa，95℃时水的饱和蒸气压 8.45×10^4Pa，馏出物经分离称重，已知水的质量分数为 0.45。试估计此化合物的摩尔质量。

解 $p^*(有)=(9.92\times10^4-8.45\times10^4)\text{Pa}=1.47\times10^4\text{Pa}$

$$M(有)=\left(18\times\frac{0.55}{0.45}\times\frac{8.45\times10^4}{1.47\times10^4}\right)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=126\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 24 四氢萘 $C_{10}H_{12}$ 在标准压力下于 207.3℃沸腾，假定可以使用特鲁顿规则，即摩尔蒸发熵为 $88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试粗略

估计在标准压力下用水蒸气蒸馏四氢萘时，每 100g 水将带出多少克四氢萘?

解 按 100℃沸腾进行近似计算：

$$\ln\frac{p^*(\text{有})}{p^{\ominus}}=\frac{88}{8.314}\frac{(373-480.3)}{373}=\ln\frac{p^*(\text{有})}{10^5\text{Pa}}$$

解得

$$p^*(\text{有})=4760\text{Pa}$$

$$W(\text{有})=\frac{M(\text{有})}{M(\text{水})}\times\frac{p^*(\text{有})W(\text{水})}{p^*(\text{水})}$$

$$\approx\left(\frac{132}{18}\frac{4760\times100}{10^5}\right)\text{g}=35\text{g}$$

习题 25 (1) 根据下列数据绘出 H_2O-KNO_3 系统的 t-x 图。数据为不同温度之下饱和溶液的浓度及平衡时的固相。

(2) 在相图上标注在 100℃时把 25g KNO_3 及 25g 水组成的系统等温蒸发至水量减少到 5g 的过程，并计算析出 KNO_3 晶体的质量。

(3) 在相图上标注将上述所配制的溶液由 100℃冷却到 30℃的过程，并计算析出 KNO_3 的质量。

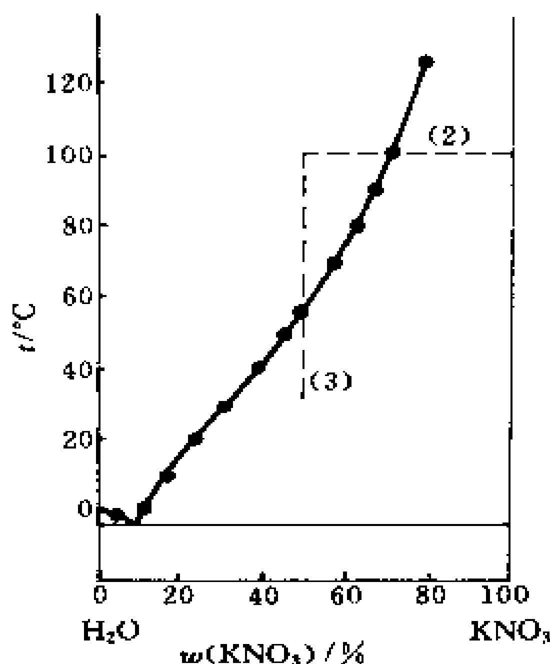
(4) 生产 KNO_3 的二次结晶工段上，每次投料“一次结晶”共 800kg，该“一次结晶”含水 5%，要配成 75℃时的饱和溶液，试计算加水量。过滤后进行二次结晶时冷却到 28℃，试计算可得 KNO_3 “二次结晶”的质量收率是多少?

t/℃	0	−1.4	−2.9	0	10	20	30	40
$w(KNO_3)$/%	0.00	4.99	10.0	11.6	17.3	24.0	31.4	39.0
固相	冰	冰	冰+KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3

t/℃	50	60	70	80	90	100	125
$w(KNO_3)$/%	46.1	52.4	58.0	62.8	66.9	70.9	78.9
固相	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3	KNO_3

解 (1) t-w 相图如下。

(2) 50g50%溶液 100℃恒温蒸发至水为 5g，此时溶液为 30g，物系点质量分数为 83.3%，饱和溶液质量分数为 70.9%，设析出 KNO_3 为 x_1：



$$x_1(100-83.3)=(30g-x_1)(83.3-70.9)$$

$$x_1=12.8g$$

(3) 30℃时饱和溶液质量分数为 31.4%，设析出 x_2 的 KNO_3：

$$x_2(100-50)=(50g-x_2)(50-31.4)$$

$$x_2=13.6g$$

(4) 75℃时饱和溶液质量分数为 60%，设加水量为 x_3：

$$x_3\times 60=800(95-60)kg$$

$$x_3=466.7kg$$

冷却到 28℃时，饱和溶液质量分数为 30%，设析出 x_4 的 KNO_3：

$$x_4(100-60)=(1266.7kg-x_4)(60-30)$$

$$x_4=543kg$$

收率为：$\dfrac{543}{800\times 0.95}\times 100\%=71.4\%$

习题 26 正庚烷和 2,3,4-三甲基戊烷为一具有最低共熔点的系统。实验测得最低共熔点温度为−114.4℃。最低共熔混合物组成为含正庚烷 0.24(摩尔分数)。今有含正庚烷为 0.80,0.90,0.95 的溶液，试分别计算将上述溶液冷却时，最多能结晶出正庚烷的摩尔分数。

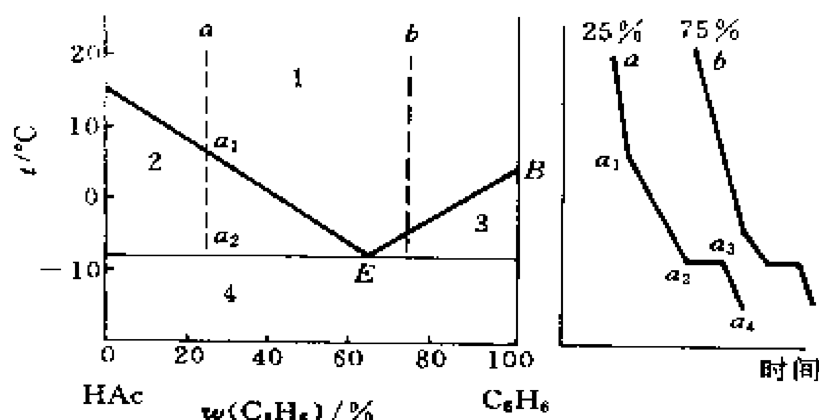
解 对上述三种溶液，设最多能结晶出正庚烷的摩尔分数分别为 x_1,x_2,x_3。则：

$$(0.80-0.24)(1-x_1)=(1-0.80)x_1$$

解得：$x_1=0.74$

同理可解得：$x_2=0.87$，$x_3=0.93$。

习题 27 HAc 及 C_6H_6 的相图如下图。(1)指出各区域所存在的相和自由度数；(2)从图中可以看出最低共熔温度为−8℃，最低共熔混合物的质量分数为含 C_6H_6 0.64，试问将含苯 0.75 和 0.25 的溶液各 100g 由 20℃冷却时，首先析出的固体为何物，计算最多能析出固体的质量。(3)叙述将上述两溶液冷却到−10℃时，此过程的相变化。并画出其步冷曲线。



解 (1) 1：液相，$\Phi=1$，$f=2$；2：液相+HAc(s)，$\Phi=2$，$f=1$；3：液相+C_6H_6(s)，$\Phi=2$，$f=1$；4：C_6H_6(s)+HAc(s)，$\Phi=2$，$f=1$。

(2) 将含 C_6H_6 0.75 的溶液冷却时，首先析出苯，设为 W_1：

$$(100-75)W_1=(75-64)(100\text{g}-W_1)$$

$$W_1=30.6\text{g}$$

将含 C_6H_6 0.25 的溶液冷却时，首先析出 HAc，设为 W_2：

$$(64-25)(100\text{g}-W_2)=25W_2$$

$$W_2=60.9\text{g}$$

(3) 步冷曲线见上图。

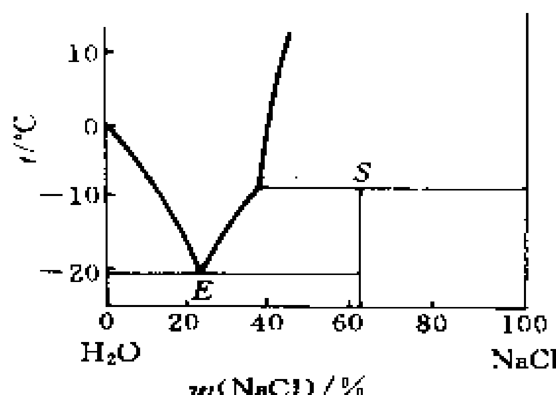
25%溶液：$a\to a_1$ 是单相(液)，$f=2$，到 a_1 点时，开始析出 HAc(s)；$a_1\to a_2$ 是继续冷却，不断析出 HAc(s)，溶液组成沿 a_1E

线向 E 点移动；$a_2 \to a_3$ 是 HAc(s)和 C_6H_6(s)同时析出，$\Phi=3$，$f=0$，温度不变至液相消失；$a_3 \to a_4$ 是两固相共存，互比量不变，温度下降至 -10℃。

75%溶液冷却过程分析同上。

习题 28 见例题 5-5。

习题 29 在 NaCl-H_2O 系统中，有一低共熔点，其温度为 -21.1℃，含 NaCl 为 0.233(质量分数，下同)。在低共熔点析出的固体为冰和 NaCl·$2H_2O$ 混合物。-9℃为 NaCl·$2H_2O$ 的不相合熔点，在 -9℃时 NaCl·$2H_2O$ 发生转熔反应，分解为无水 NaCl 和组成为 0.27 的 NaCl 溶液。无水 NaCl 的溶解度随温度变化很小，但温度升高时溶解度略有增加。试根据上述情况大概画出 NaCl-H_2O 的相图。

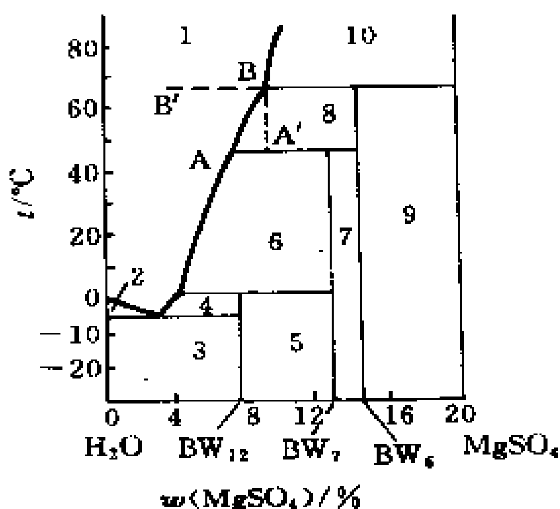


解 不稳定化合物的组成为：

$$w(\mathrm{NaCl})=\frac{58.45}{94.49}\times 100\%=62\%$$

确定好 E 点和 S 点后，画出相图。

习题 30 见 $MgSO_4$-H_2O 系统的相图。(1)试标出各区域存在的相；(2)试设计由 $MgSO_4$ 的稀溶液制备 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 的最佳操作步骤。



解 (1)1：溶液(l)；2：l+冰；3：冰+BW_{12}(s)；4：l+BW_{12}(s)；5：BW_{12}(s)+BW_7(s)；6：l+BW_7(s)；7：BW_7(s)+BW_6(s)；8：l+BW_6(s)；9：BW_6(s)+B(s)；10：l+B(s)。

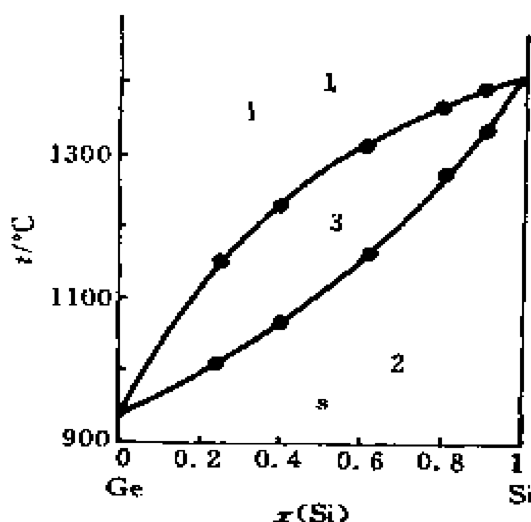
(2) 将稀溶液加热至温度为 B'，等温浓缩至 AB 之间(接近 B)，再冷却至 A'(温度略高于 A)即可。

习题 31 见例题 5-6。

习题 32 Si-Ge 系统的熔融液体由高温缓慢冷却时，取得下列数据：

x(Si)	0	0.25	0.40	0.62	0.80	0.90	1.00
t(开始凝固温度)/℃	940	1160	1235	1310	1370	1395	1412
t(完全凝固温度)/℃	940	1010	1070	1170	1275	1340	1412

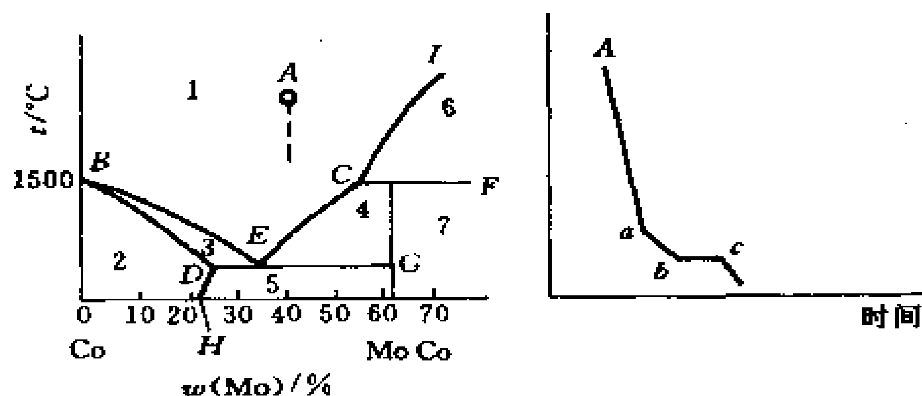
(1) 试画出此系统的相图，标明每个区域和每条线的含义；(2)任何组成的 Si-Ge 熔融液冷却时所形成的固相有何特征。



解 (1) 绘制相图如右。1：单液相区；2：单相区(固溶体)；3：液+固两相平衡共存区；上线为任意组成的 Si-Ge 熔液的凝固点线；下线为固溶体的熔点线。

(2) 任何组成的 Si-Ge 熔液冷却时形成同组成的固溶体。

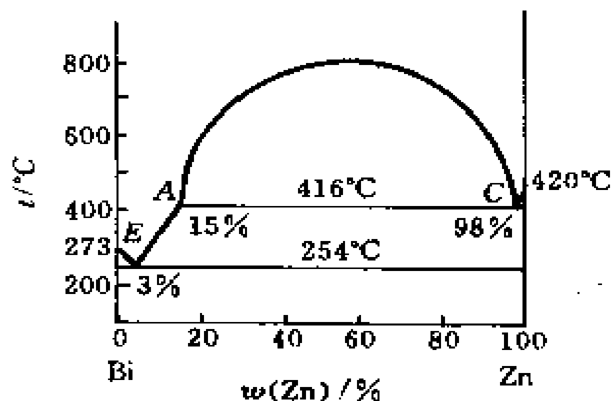
习题 33 钴和钼系统的相图如下。(1)标明各区域所具有的相及各条线所代表的含义；(2)叙述组成为 A 的液相在冷却过程中的相变化，并画出其步冷曲线。



解 (1) 相区1：熔液(l)；2：固熔体α；3：固溶体α+l；4：MoCo(s)+l；5：MoCo(s)+α(s)；6：Mo(s)+l；7：Mo(s)+MoCo(s)。BE线：固溶体α与熔液的两相平衡线；BD线：固溶体的熔点线；EC线：MoCo(s)与熔液的两相平衡线；CI线：Mo(s)与熔液的两相平衡线；DG线：三相线(α+MoCo+l)；CF线：三相线(MoCo(s)+Mo(s)+l)。

(2) 步冷曲线见上图。组成为A的液相冷却至a点时，开始析出MoCo(s)，$f=1$，继续冷却，到b点时，固溶体与MoCo同时析出，三相平衡，$f=0$，温度不变至全部凝固。

习题34 Bi-Zn系统的相图如下。若以含Zn0.40(质量分数)的熔化物100g由高温冷却，试计算：(1)温度刚到416℃时，组成为A的液相和组成为C的液相的质量。(2)在416℃组成为C的液相恰好消失时，组成为A的液相和固体Zn的质量各有多少？(3)温度降到254℃时，固体Zn和组成为E的熔化物的质量各有多少？(4)全部凝固时，共熔混合物的质量有多少？



解 (1) $m(A)(40-15)=[100g-m(A)](98-40)$

解得，$m(A)=69.9g$，$m(C)=30.1g$。

(2) $m(A)(40-15)=[100g-m(A)](100-40)$

解得，$m(A)=70.6g$，$m(Zn)=29.4g$。

(3) $m(E)(40-3)=[100g-m(E)](100-40)$

解得，$m(E)=61.9g$，$m(Zn)=38.1g$。

(4) 全部凝固时，$m(E)=61.9g$。

习题35 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O系统在5℃时有一三相点，在这一点无水KNO_3和无水$NaNO_3$同时与一饱和溶液达成平衡。已知此饱和溶液含KNO_3为0.0904，含$NaNO_3$为0.4101(质量分

数）。如果有一 70g KNO_3 和 30g $NaNO_3$ 的混合物，欲用重结晶方法回收 KNO_3，试计算在 5℃时最多能回收若干 KNO_3 的质量。

解 设可析出质量为 m 的 KNO_3，溶液中有（70g－m）KNO_3 和 30g$NaNO_3$，其浓度为三相点的组成。故：

$$\frac{70-(m/g)}{9.04}=\frac{30}{41.01}$$

解得：$m=63.4g$

习题 36 见例题 5-8。

5.4 思考题解答

1. 在沸点时液体沸腾的过程，下列各量何者增加？何者不变？（1）蒸气压；（2）摩尔汽化热；（3）摩尔熵；（4）摩尔内能；（5）摩尔自由能。

解 在沸点时液体沸腾过程为等温（沸点）等压（蒸气压）下的可逆相变过程，$\Delta S>0$，$\Delta U>0$，故摩尔熵和摩尔内能增加；而 $(\Delta G)_{T,p}=0$，$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}=$常数，故蒸气压、摩尔汽化热和摩尔自由能不变。

2. 有下列化学反应存在：



$$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$$



$$NH_4HS(s)=NH_3(g)+H_2S(g)$$



$$NH_4Cl(s)=NH_3(g)+HCl(g)$$

在一定温度下，一开始向反应器中放入 NH_4HS，NH_4Cl 两种固体以及物质的量之比为 3：1 的氢气和氮气。问达到平衡时，组分数为多少？自由度数为多少？

解 物种数 $S=4(NH_4HS, NH_4Cl, H_2, N_2)$

$R'=1(n(H_2):n(N_2)=3:1)$，$R=0$，$\Phi=3$（两固相，一气相）

所以：

$$K=S-R-R'=3, f=K-\Phi+1=1$$

3. 水的蒸气压方程为：

$$\ln(p/\text{Pa})=24.62-\frac{4885}{(T/\text{K})}$$

(1) 将 10g 水引入体积为 10dm^3 的真空器皿中，问 323K 时尚有多少质量的水？(2)逐渐升高温度，问水全部变成水蒸气的温度为何值。

解 (1) $\ln(p/\text{Pa})=24.62-\frac{4885}{323}$

解得 323K 时：

$$p=13.31\text{kPa}$$

忽略水的体积，则：

$$m(\text{H}_2\text{O},\text{g})=\frac{pV_gM(\text{H}_2\text{O})}{RT}$$

$$=\left(\frac{13.31\times10^3\times0.01\times18}{8.314\times323}\right)\text{g}=0.89\text{g}$$

故尚有 9.11g 水。

(2) 设水全部变成水蒸气，并设为理想气体：

$$p=\frac{nRT}{V}=\left(\frac{10\times8.314\times T}{18\times0.01}\right)\text{Pa}$$

$$\ln(p/\text{Pa})=24.62-\frac{4885}{(T/\text{K})}$$

用尝试法解得：

$$T=390.4\text{K}$$

4. 气体饱和法是测定液体饱和蒸气压的方法之一。该法是温度为 T、压力为 p_g、体积为 V_g 的不溶于待测液体的气体缓缓地鼓泡，通过温度恒定为 T 的待测液体。若摩尔质量为 M_1 的待测液体质量降低值为 m_1(单位：g)，试推导出液体在温度 T 时的饱和蒸气压为：

$$p_1=\frac{Am_1p_g}{Am_1+1}$$

其中：

$$A=\frac{RT}{M_1V_gp_g}$$

解 设气体通过待测液后出来的混合气为理想气体，压力为 p_g，其中液体蒸气的物质的量 $n_l=\frac{m_l}{M_l}$，其分压力 p_l 即为该液体的饱和蒸气压；气体的物质的量 $n_g=\frac{p_gV_g}{RT}$。根据道尔顿分压定律：

$$p_l=p_gx_l=\frac{p_gn_l}{n_l+n_g}=\frac{p_g\frac{m_l}{M_l}}{\frac{m_l}{M_l}+\frac{p_gV_g}{RT}}=\frac{Am_lp_g}{Am_l+1}$$

其中

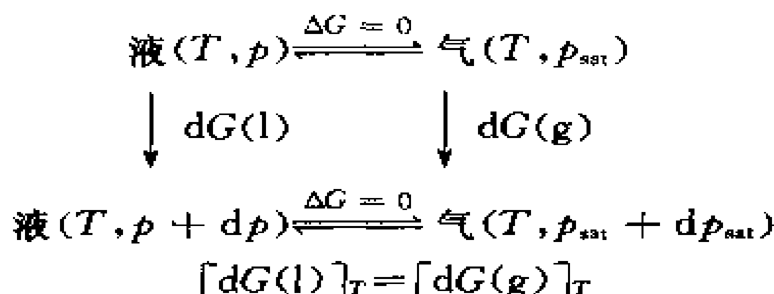
$$A=\frac{RT}{M_lV_gp_g}$$

5. 试证明液体的饱和蒸气压 p_{sat} 随外压力 p 的变化符合下列关系：

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p_{sat}/\mathrm{Pa})}{\mathrm{d}p}=\frac{V_m(\mathrm{l})}{RT}$$

并估计一般液体的饱和蒸气压随外压力的变化率大不大。

解 设液体在温度 T、外压力 p 下与气相呈平衡，其饱和蒸气压为 p_{sat}，当外压力由 p 变到 $p+\mathrm{d}p$ 时，两相又达新的平衡，蒸气压变为 $p_{sat}+\mathrm{d}p_{sat}$，即：



$$[\mathrm{d}G(\mathrm{l})]_T=[\mathrm{d}G(\mathrm{g})]_T$$

即

$$V_m(\mathrm{l})\mathrm{d}p=V_m(\mathrm{g})\mathrm{d}p_{sat}$$

$$\frac{\mathrm{d}p_{sat}}{\mathrm{d}p}=\frac{V_m(\mathrm{l})}{V_m(\mathrm{g})}$$

若蒸气看作理想气体，$V_m(g)=\frac{RT}{p_{sat}}$，代入上式得：

$$\frac{d\ln(p_{sat}/Pa)}{dp}=\frac{V_m(l)}{RT}$$

由于 $V_m(l)\ll V_m(g)$，所以 $dp_{sat}/dp\ll 1$，即外压力对蒸气压的影响很小，通常可忽略不计。

6. 滑冰鞋下面的冰刀与冰接触面长 7.62cm，宽 0.002 45cm。

(1) 若滑冰人的体重为 60kg，试问施加于冰上的压力为多少？(2)在该压力下，冰的熔点是多少？已知冰的熔化热 $\Delta_{fus}H_m=6.008\times10^3 J\cdot mol^{-1}$；冰和水的密度分别为 0.92 及 $1.00g\cdot cm^{-3}$。

解 (1)人施于冰上的压力为(两把冰刀)：

$$p=\left(\frac{60\times9.8}{2\times7.62\times0.002\ 45\times10^{-4}}\right)N\cdot m^{-2}=1.575\times10^8 Pa$$

(2) 根据克拉贝龙方程：

$$dp=\frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m}\frac{dT}{T}$$

$$(1.575\times10^8-101\ 325)Pa$$

$$=\left[\frac{6008}{18\times10^{-3}\left(\frac{1}{1000}-\frac{1}{920}\right)}\ln\frac{(T/K)}{273.2}\right]Pa$$

$$T=262.2K$$

7. 试根据：

$$d(\Delta H)=\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p dT+\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right]_T dp$$

推导出单组分系统两相平衡相变热 ΔH 随温度变化的关系式——普朗克方程：

$$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\Delta C_p+\frac{\Delta H}{T}-\Delta H\left[\frac{\partial\ln(\Delta V/m^3)}{\partial T}\right]_p$$

解 根据 $d(\Delta H)=\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p dT+\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right]_T dp$，两边同除以 dT 得：

$$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p+\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right]_T\left(\frac{dp}{dT}\right) \qquad ①$$

由 $dH=TdS+Vdp$，得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

对于单组分两相平衡系统，上式变为：

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p}\right]_T=\Delta V-T\left[\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right]_p \qquad ②$$

根据 Cp 定义可得：

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p=\Delta Cp \qquad ③$$

对单组分两相平衡：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad ④$$

将②，③，④三式代入①式得：

$$\frac{d(\Delta H)}{dT}=\Delta Cp+\frac{\Delta H}{T}-\Delta H\left[\frac{\partial\ln(\Delta V/m^3)}{\partial T}\right]_p$$

8. 一个水溶液中共有 n 种物质，其摩尔分数为 $x_1,x_2,\cdots,x_n$。用一张只允许水通过的半透膜将此溶液与纯水分开。平衡时，纯水面上压力为 p_w；溶液面上的压力为 p_s。(1)此系统相律的一般表达式是何种形式？$f=K-\Phi+2$ 是否仍能适用？(2)求此系统的自由度数与物种数 n 的关系。

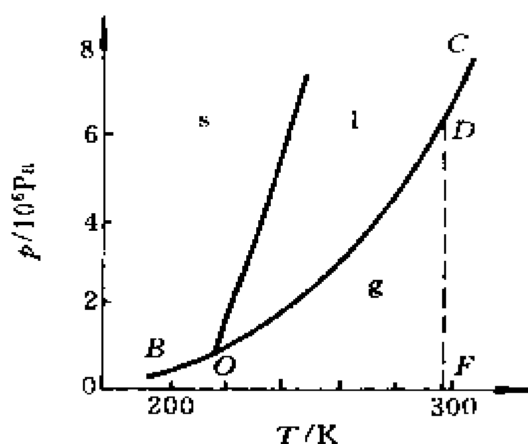
解 (1) $f=K-\Phi+2$ 不适用，因为有半透膜存在，膜两侧压力不等。相律表达式应为 $f=K-\Phi+3$。

(2) $K=n,\Phi=2,f=n-2+3=n+1$。

9. 已知 CO_2 的临界温度为 31.1℃，临界压力为 7.4×10^6Pa，三相点为 −56.6℃、5.18×10^5Pa。试画出 CO_2 相图的示意图，并说明：(1)在室温及常压下，若迅速地将贮有气液共存的 CO_2 钢瓶阀门打开，放出来的 CO_2 可能处于什么状态？(2)若缓慢地把阀门打开，放出来的 CO_2 处于什么状态？(3)试估计在什么温度、压力

范围内，CO_2 能以液态存在？

解 相图如右，O 为三相点。



(1) 钢瓶中的 CO_2(298K，6.4×10^6Pa)，为 OC 线上的 D 点，即气液共存。

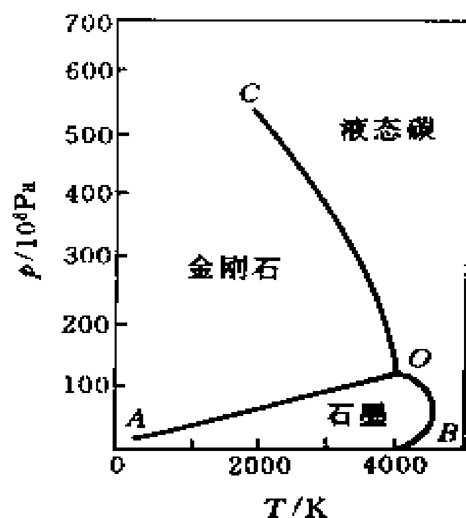
迅速打开阀门，压力骤减至 1×10^5Pa，系统绝热膨胀降温，有部分 $CO_2(g)$ 直接转化为 $CO_2(s)$，在相图上即 B 点(10^5Pa，-78℃)。实验室中制备干冰就是根据这一原理。

(2) 若缓慢打开阀门，系统恒温蒸发，当 $CO_2(g)$ 的流量不大时，出来的应为 $CO_2(g)$，系统由 D 点至 F 点。

(3) $CO_2(l)$ 存在的条件：

t：-56.6℃～31.1℃；p：5.18×10^5Pa～7.4×10^6Pa。

10. 根据碳的相图，说明：



(1) 点 O 及曲线 OA、OB、OC 具有什么含义？

(2) 试讨论常温、常压下石墨与金刚石的稳定性。

(3) 2000K 时，将石墨变为金刚石需要多大压力？

(4) 在任意给定的温度、压力下，金刚石与石墨哪个具有较高的密度？

解 (1) O 点：金刚石$\rightleftharpoons$液态碳$\rightleftharpoons$石墨，三相点。两相平衡 OA 线：金刚石$\rightleftharpoons$石墨；OB：石墨$\rightleftharpoons$碳(l)；OC：金刚石$\rightleftharpoons$碳(l)。

(2) 常温常压下，碳正处在石墨单相区内，所以石墨稳定，金刚石不稳定。

(3) 在 OA 线上可确定 2000K 时将石墨变成金刚石的压力约

为 6×10^9 Pa。

(4) 因 OA 线的斜率 $\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}>0$，石墨变为金刚石放热，即 $\Delta H_m<0$，所以 $\Delta V_m<0$，即 V_m(金刚石)$<V_m$(石墨)，金刚石具有较高的密度。

11. 若将水蒸气蒸馏操作中的"以水蒸气泡通过待提纯的有机液"改为"以空气泡通过待提纯的有机液"，将会有怎样的结果？

解 以空气泡通过待提纯的有机液也能达到水蒸气蒸馏的目的。从思考题 4 的答案中可看出 $\frac{p_1}{p_g}=\frac{n_1}{n_1+n_g}$，为提高蒸馏的效率，有必要提高空气的温度，但温度又不能高得使有机物分解，所以不如水蒸气蒸馏那样容易掌握。

第六章　统计热力学初步

6.1　内 容 提 要

6.1.1　玻耳兹曼分布

（1）玻耳兹曼统计适用的条件：麦克斯韦-玻耳兹曼统计法适用于宏观状态确定的独立粒子密闭系统，即系统的 N、U、V 均确定，且 $N=\Sigma n_i$，$U=\Sigma n_i\varepsilon_i$。

（2）玻耳兹曼定理：

$$S = k\ln\Omega \tag{6-1}$$

当系统的 N 足够大时：

$$S = k\ln t_{\max}$$

式中 Ω、$t_{\max}$ 分别是系统的微观状态数和最概然分布的微观状态数。

$$t(\text{定域粒子系统}) = N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{6-2}$$

$$t(\text{离域粒子系统}) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{6-3}$$

（3）玻耳兹曼分布律：

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q}$$

或

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \tag{6-4}$$

6.1.2 分子配分函数

(1) 分子配分函数的定义：$Q = \Sigma g_i e^{-\epsilon_i/kT}$。其物理意义是所有能级的有效状态数之和，简称"状态和"。

(2) 能量标度零点的选择：取绝对零点和相对零点时分子配分函数之间的关系为 $Q = Q_0 e^{-\epsilon_0/kT}$。

(3) 分子配分函数与热力学量的关系

$$U = NKT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

或

$$U - U_0 = NKT^2\left(\frac{\partial \ln Q_0}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad (6\text{-}5)$$

$$S(\text{定域粒子}) = k\ln Q^N + \frac{U}{T} = k\ln Q_0^N + \frac{U - U_0}{T} \qquad (6\text{-}6)$$

$$S(\text{离域粒子}) = k\ln \frac{Q^N}{N!} + \frac{U}{T} = k\ln \frac{Q_0^N}{N!} + \frac{U - U_0}{T} \qquad (6\text{-}7)$$

其他热力学量的统计热力学表达式均可根据上两式，借助热力学关系式得到。

6.1.3 分子配分函数的求算

(1) 能级能量公式

平动：
$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad (6\text{-}8)$$

转动：
$$\epsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad (6\text{-}9)$$

振动：
$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad (6\text{-}10)$$

(2) 配分函数表达式

平动：
$$Q_t = \left(\frac{2\pi MkT}{h^2 L}\right)^{3/2} V \qquad (6\text{-}11)$$

转动：(线型分子)

$$Q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r} \quad (\Theta_r \ll T) \tag{6-12}$$

（非线型分子）

$$Q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}(I_x I_y I_z)^{1/2} \tag{6-13}$$

其中 Θ_r 为转动特征温度，σ 为转动对称数。

振动：（线型分子）

$$Q_v = \prod_i^{3n-5} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \tag{6-14}$$

（非线型分子）

$$Q_v = \prod_i^{3n-6} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \tag{6-15}$$

$n=2$ 时，即双原子分子：

$$Q_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \quad 或 \quad (Q_0)_v = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

其中 $\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$ 是分子的振动特征温度，当 $\Theta_v \gg T$ 时：

$$Q_v = e^{-\Theta_v/2T} \quad 或 \quad (Q_0)_v = 1 \tag{6-16}$$

当 $\Theta_v \ll T$ 时，$Q_v = \frac{T}{\Theta_v}$。 (6-17)

电子运动： $(Q_0)_e = g_0^e = 2j + 1$ (6-18)

核运动： $(Q_0)_n = g_0^n = 2I + 1$ (6-19)

(3) 分子全配分函数：根据配分函数的析因子性质，分子的全配分函数为：

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e Q_n \tag{6-20}$$

6.1.4 分子配分函数的应用

(1) 理想气体的内能、热容和熵

$$U_t = \frac{3}{2}NkT,\ C_{V,t} = \frac{3}{2}Nk,\ S_t = Nk\ln\frac{Q_t}{N} + \frac{5}{2}Nk$$

线型分子：

$$U_r = NkT,\ C_{V,r} = Nk,\ S_r = Nk\ln Q_r + Nk$$

非线型分子：

$$U_r = \frac{3}{2}NkT,\ C_{V,r} = \frac{3}{2}Nk,\ S_r = Nk\ln Q_r + \frac{3}{2}Nk$$

(2) 由分子配分函数求理想气体反应的标准平衡常数

(i) $K^\ominus$的统计热力学表达式

$$K^\ominus = \prod_i\left(\frac{Q_0^\ominus}{L}\right)_i^{\nu_i} e^{-\Delta U_0^\ominus/RT} \tag{6-21}$$

式中 $\Delta U_0^\ominus = \Sigma\nu_i U_{0,m,i}^\ominus$，可用量热法计算，也可用解离能法进行计算：$\Delta U_0^\ominus = -L\Delta D = -L\Sigma\nu_i D_i$。

(ii) 表册法求算标准平衡常数

6.2 例题分析

例题 6-1 一氧化氮晶体是由形成二聚物的 N_2O_2 分子组成，该分子在晶格中可以有两种随机的空间取向 $\left[\begin{matrix}N-O\\ |\quad\ |\\ O-N\end{matrix}\ 和\ \begin{matrix}O-N\\ |\quad\ |\\ N-O\end{matrix}\right]$，求算 1mol NO 在 0K 时的熵值。(《物理化学简明教程》第六章习题 2)

解 0K 时，完美晶体中分子的空间取向都是相同的(即不可区别的)，因此其微观状态数 $\Omega=1$。根据玻耳兹曼定理，$S=0$。这与热力学第三定律是一致的。而 N_2O_2 分子既然可能有两种不同的空间取向，则 $\Omega\neq1$，故 $S\neq0$。1mol NO 在 0K 时聚合成 $L/2$ 个 N_2O_2 分子，每个分子都可能有两种空间取向，因此其微观状态数 $\Omega=2^{L/2}$。

$$S = k\ln\Omega = k\ln 2^{L/2}$$
$$= \left(\frac{1}{2}R\ln 2\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 2.88\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

例题 6-2 HCl 分子的振动能级间隔是 5.94×10^{-20}J，I_2 分子

的振动间隔是 0.43×10^{-20}J，计算 25℃时，某一能级与其较低一能级上分子数的比值（已知振动能级均为非简并的）。（《物理化学简明教程》第六章习题 6）

解 根据玻耳兹曼分布律，分配于 i 与 $i+1$ 能级上的分子数之比应为：

$$\frac{n_{i+1}}{n_i}=\frac{g_{i+1}e^{-\varepsilon_{i+1}/kT}}{g_ie^{-\varepsilon_i/kT}}$$

由于振动能级为非简并，即 $g_i=1, g_{i+1}=1$，所以：

$$\frac{n_{i+1}}{n_i}=e^{(-\varepsilon_{i+1}+\varepsilon_i)/kT}=e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

对于 HCl：
$$\frac{n_{i+1}}{n_i}=e^{-5.94\times10^{-20}/kT}=5.33\times10^{-7}$$

对于 I_2：
$$\frac{n_{i+1}}{n_i}=e^{-0.43\times10^{-20}/kT}=0.351$$

例题 6-3 根据熵的统计热力学表达式，证明对于理想气体而言，其吉布斯自由能的统计热力学表达式为：

$$G_m(\text{理想气体})=-RT\ln\frac{Q}{L}$$

解 熟记 U、S 的统计热力学表达式，推导其他热力学量的统计热力学表达式时可直接引用。借助热力学关系以及其他条件尽可能简化推导过程。

吉布斯自由能的定义式可表示为：

$$G_m=U_m-TS_m+pV_m$$

对于理想气体（独立离域粒子系统）而言，$PV_m=LkT$。

$$S_m=k\ln\frac{Q^L}{L!}+\frac{U_m}{T}$$

所以

$$\begin{aligned}G_m&=U_m-T\left(k\ln\frac{Q^L}{L!}+\frac{U_m}{T}\right)+LkT\\&=-LkT\ln Q+kT\ln L!+LkT\end{aligned}$$

代人斯特林公式 $\ln L! = L\ln L - L$，得：

$$G_m = -LkT\ln Q + kT(L\ln L - L) + LkT$$

$$= -LkT\ln Q + LkT\ln L = -RT\ln\frac{Q}{L}$$

若用 $S_m = k\ln\frac{Q_0^L}{L!} + \frac{(U-U_0)_m}{T}$，同理可得：

$$(G-U_0)_m = -RT\ln\frac{Q_0}{L}$$

例题 6-4 证明对于理想气体而言，熵也可表示为：

$$S = Nk\ln\frac{Q}{N} + NkT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

因此焓也可表示为：

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

（《物理化学简明教程》第六章习题 9）

解 由于推导方法不同，热力学量的统计热力学表达式的形式可以不同，但计算结果应该是相同的。

对理想气体而言，其吉布斯自由能的统计热力学表达式为（见上题）：

$$G = -NkT\ln\frac{Q}{N}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = Nk\ln\frac{Q}{N} + NkT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$H = G + TS$$

$$= -NkT\ln\frac{Q}{N} + NkT\ln\frac{Q}{N} + NkT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

代入 $Q = Q_0 e^{-\varepsilon_0/kT}$ 可得：

$$H - U_0 = NkT^2\left(\frac{\partial\ln Q_0}{\partial T}\right)_{p,N}$$

例题 6-5 某物质分子只有两种可能的状态，两状态的能量差为 ε。导出该物质的 U、S 和 C_V 的统计热力学表达式。

解 假设该物质为定域粒子系统，由于只有两种可能的状态，令 $\varepsilon_1=0$，则 $\Delta\varepsilon=\varepsilon$，根据分子配分函数的定义：

$$Q_0 = 1 + e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$$

$$U - U_0 = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q_0}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= NkT^2 \frac{1}{1+e^{-\varepsilon/kT}} e^{-\varepsilon/kT} \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

$$= \frac{N\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}+1}$$

$$C_V = \left[\frac{\partial(U-U_0)}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$= N\varepsilon \frac{-1}{(e^{\varepsilon/kT}+1)^2} e^{\varepsilon/kT}\left(-\frac{\varepsilon}{kT^2}\right)$$

$$= \frac{N\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT}+1)^2}$$

$$S = Nk\ln Q_0 + \frac{U-U_0}{T}$$

$$= Nk\ln(1+e^{-\varepsilon/kT}) + \frac{N\varepsilon}{T} \frac{1}{e^{\varepsilon/kT}+1}$$

例题 6-6 证明无结构理想气体在任何温度区间内，当温度变化相同、压力保持不变时的熵变为体积保持不变时熵变的 5/3 倍。(《物理化学简明教程》第六章习题 15)

证 无结构理想气体即单原子分子理想气体，$S=S_t$。

$$Q = Q_t = \left(\frac{2\pi MkT}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

$$= \left(\frac{2\pi kM}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} V$$

$$= \left(\frac{2\pi kM}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{p}$$

$$= \left(\frac{2\pi kM}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \frac{R}{p}$$

由

$$S = S_t = Nk\ln\frac{Q_t}{N} + \frac{5}{2}Nk$$

$$\Delta S = Nk\ln\frac{Q_t(T_2)}{Q_t(T_1)}$$

$$= Nk\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} + Nk\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= Nk\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{5}{2}} + Nk\ln\frac{p_1}{p_2}$$

当压力不变时：

$$(\Delta S)_p = \frac{5}{2}Nk\ln\frac{T_2}{T_1}$$

当体积不变时：

$$(\Delta S)_V = \frac{3}{2}Nk\ln\frac{T_2}{T_1}$$

所以

$$\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V} = \frac{5}{3}$$

例题 6-7 已知 84K 时，固态氩(Ar)的熵值为 38.3J·K^{-1}·mol^{-1}，升华热为 7940J·mol^{-1}，求固态氩在 84K 时的平衡蒸气压(设氩气为理想气体，摩尔质量 M=39.9g·mol^{-1})。(《物理化学简明教程》第六章习题 22)

解法一 先求 84K 时 Ar(g)的 S_m(g)。Ar(g)可视为单原子分子理想气体，$S_m(g)=S_{m,t}(g)$，由 $S_{m,t}$与 Q_t 的关系式可求出 Q_t，然后求出平衡压力 p。



$$\mathrm{Ar(s},p)\xrightarrow{84\mathrm{K}}\mathrm{Ar(g},p)$$

$$\Delta_{sub}S_m = S_m(g) - S_m(s)$$

$$= \frac{\Delta_{sub}H_m}{T}$$

$$= \left(\frac{7940}{84}\right) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$S_m(g) = \Delta_{sub}S_m + S_m(s)$$
$$= (94.5 + 38.3) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$
$$= 132.8 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

由

$$S_m(g) = R\ln\frac{Q_t}{L} + \frac{5}{2}R$$

解得

$$Q_t = 4.289 \times 10^{29}$$

由

$$Q_t = \left(\frac{2\pi k}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}}(MT)^{\frac{3}{2}}V = \left(\frac{2\pi k}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}}M^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}\frac{R}{p}$$

其中 $\left(\frac{2\pi k}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} = 5.939 \times 10^{30}$，代入 M、T 后，解得：

$$p = 5.94 \times 10^4 Pa$$

此即固态氩在 84K 时的平衡蒸气压。

解法二 先求算 Ar(g)在 84K 时的标准熵值 $S_m^{\ominus}(g)$。

$$Q^{\ominus} = Q_t^{\ominus} = \left(\frac{2\pi k}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}}M^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}\frac{R}{p^{\ominus}}$$

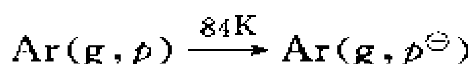
$$= 5.939 \times 10^{30} \times (3.99 \times 10^{-2})^{\frac{3}{2}} \times 84^{\frac{5}{2}} \times \frac{8.314}{10^5}$$

$$= 2.545 \times 10^{29}$$

$$S_m^{\ominus} = R\ln\frac{Q^{\ominus}}{(L/mol^{-1})} + \frac{5}{2}R$$

$$= \left[8.314\left(\ln\frac{2.545 \times 10^{29}}{6.022 \times 10^{23}} + \frac{5}{2}\right)\right] J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$= 128.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$



$$\mathrm{Ar(g},p) \xrightarrow{84\mathrm{K}} \mathrm{Ar(g},p^{\ominus})$$

$$\Delta S_m = R\ln\frac{p}{p^{\ominus}}$$

又

$$\Delta S_m = S_m^{\ominus}(\mathrm{g}) - S_m(\mathrm{g})$$

其中 $S_m(\mathrm{g})$ 已由解法一中求得，所以：

$$R\ln\frac{p}{p^{\ominus}} = (128.5 - 132.8)\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= -4.31\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

解得

$$p = 5.95\times10^4\mathrm{Pa}$$

注：在其他各题的计算中，均使用下式计算 Q_t：

$$Q_t = 5.939\times10^{30}[(M/\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})(T/\mathrm{K})]^{\frac{3}{2}}(V/\mathrm{m^3})$$

例题 6-8 CO 分子在其晶体中存在两种可能的空间取向（CO 和 OC），已知 CO 分子的 $\Theta_r = 2.77\mathrm{K}$，$\Theta_v = 3070\mathrm{K}$，求 25℃时 CO 气体的标准摩尔统计熵 $S_{m,spec}^{\ominus}$ 和标准摩尔量热熵 $S_{m,cal}^{\ominus}$。（《物理化学简明教程》第六章习题 26）

解 25℃时 CO 气体可视为理想气体。

平动：$Q_t^{\ominus} = \left(\frac{2\pi k}{h^2L}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \frac{R}{p^{\ominus}}$

$$= 5.939\times10^{30}\times(2.8\times10^{-2})^{\frac{3}{2}}\times298^{\frac{5}{2}}\times\frac{8.314}{10^5}$$

$$= 3.548\times10^{30}$$

转动：$Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = \frac{298}{2.77} = 107.6$ （因 $\Theta_r \ll T$，$\sigma = 1$）

振动：$(Q_0)_v = 1$ （因 $\Theta_v \gg T$）

$$Q_0^{\ominus} = Q_t^{\ominus}\cdot Q_r\cdot(Q_0)_v$$

$$= 3.548\times10^{30}\times107.6\times1$$

$$= 3.818\times10^{32}$$

$$S_{\mathrm{m,spec}}^{\ominus} = R\ln \frac{Q_0^{\ominus}}{(L/\mathrm{mol}^{-1})} + \frac{7}{2}R$$

$$= \left[8.314\left(\ln \frac{3.818 \times 10^{32}}{6.022 \times 10^{23}} + 3.5\right)\right]\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= 197.5\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

由于 CO 分子在其晶体中存在两种可能的空间取向，故在 0K 时熵值不为零。（但此熵值用量热法是测不出来的，所以称为残余熵。）其残余熵为：

$$S_{\mathrm{M}} = k\ln\Omega = k\ln 2^{L}$$

$$= R\ln 2 = 5.76\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

所以

$$S_{\mathrm{m,cal}}^{\ominus} = S_{\mathrm{m,spec}}^{\ominus} - S_{\mathrm{M}}$$

$$= (197.5 - 5.76)\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= 191.7\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

例题 6-9 已知 I_2 分子的振动特征温度 $\Theta_{\mathrm{v}} = 308.3\mathrm{K}$，碘蒸气在 25℃时的标准摩尔熵 $S_{\mathrm{m}}^{\ominus} = 26.19\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，求 25℃和标准压力下，$I_2(g)$的振动熵在系统总熵中所占百分数。（《物理化学简明教程》第六章习题 27）

解 一般认为 Θ_{v} 超过 T 的 5 倍以上，分子振动对热力学量的贡献可忽略不计，本题不符合此条件，所以：

$$(Q_0)_{\mathrm{v}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\mathrm{v}}}{T}\right)\right]^{-1}$$

$$= \left[1 - \exp\left(-\frac{308.3}{298}\right)\right]^{-1} = 1.55$$

$$(U - U_0)_{\mathrm{m,v}} = RT^2\left[\frac{\partial \ln(Q_0)_{\mathrm{v}}}{\partial T}\right]_{\mathrm{v},N}$$

$$= \frac{R\Theta_{\mathrm{v}}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\mathrm{v}}}{T}\right) - 1}$$

$$= \left[\frac{8.314 \times 308.3}{\exp\left(\frac{308.3}{298}\right) - 1}\right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1413 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,v} = R\ln(Q_0)_v + \frac{(U - U_0)_{m,v}}{T}$$

$$= \left(8.314\ln 1.55 + \frac{1413}{298}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.385 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{S_{m,v}}{S_m} = \frac{8.385}{261.9} \times 100\% = 3.2\%$$

例题 6-10 求算 $Na_2(g)$══$2Na(g)$反应在 1000K 时的标准平衡常数。已知 Na_2 分子的基本频率 $\nu = 4.7743 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$，核间距 $r = 3.078$ Å，解离能 $D = 0.73\text{eV}$，钠原子的电子基态的总角动量量子数 $j = \frac{1}{2}$。(《物理化学简明教程》第六章习题 29)

解 先求标准态(1000K，$p^{\ominus}$)下各分子配分函数。对于元素化合价有变化的反应过程，必须考虑价电子的运动对分子配分函数的贡献。

对于 Na 原子而言：

$$Q_t^{\ominus} = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \frac{R}{p^{\ominus}}$$

$$= 5.939 \times 10^{30} \times (2.3 \times 10^{-2})^{\frac{3}{2}} \times 1000^{\frac{5}{2}} \times 8.314/10^5$$

$$= 5.45 \times 10^{31}$$

$$Q_e = 2j + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

$$Q_0^{\ominus} = Q_t^{\ominus} Q_e = 5.45 \times 10^{31} \times 2 = 1.09 \times 10^{32}$$

对 Na_2 分子而言：

$$Q_t^{\ominus} = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \frac{R}{p^{\ominus}}$$

$$= 5.939 \times 10^{30} \times (4.6 \times 10^{-2})^{\frac{3}{2}} \times 1000^{\frac{5}{2}} \times 8.314/10^{5}$$

$$= 1.54 \times 10^{32}$$

$$I = \mu r^2$$

$$= \left[\frac{23 \times 10^{-3}}{2 \times 6.022 \times 10^{23}} \times (3.078 \times 10^{-10})^2\right]\mathrm{kg \cdot m^2}$$

$$= 1.81 \times 10^{-45}\mathrm{kg \cdot m^2}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = 0.223\mathrm{K} \ll 1000\mathrm{K}$$

所以

$$Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = \frac{1000}{2 \times 0.223} = 2243$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 4.7743 \times 10^{12}}{1.38 \times 10^{-23}} = 229\mathrm{K}$$

$$(Q_0)_v = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)\right]^{-1}$$

$$= \left[1 - \exp\left(-\frac{229}{1000}\right)\right]^{-1} = 4.88$$

$$Q_0^{\ominus} = Q_t^{\ominus} Q_r (Q_0)_v$$

$$= 1.54 \times 10^{32} \times 2243 \times 4.88 = 1.69 \times 10^{36}$$

$$K^{\ominus} = \frac{\left(\dfrac{Q_0^{\ominus}}{L}\right)^2_{\mathrm{Na}}}{\left(\dfrac{Q_0^{\ominus}}{L}\right)_{\mathrm{Na_2}}}\exp(-\Delta U_0^{\ominus}/RT)$$

$$= \frac{(Q_0^{\ominus})^2_{\mathrm{Na}}}{(Q_0^{\ominus})_{\mathrm{Na_2}} L}\exp(-D/kT)$$

$$= \frac{(1.08 \times 10^{32})^2}{1.69 \times 10^{36} \times 6.022 \times 10^{23}}$$

$$\exp\left(-\frac{0.73 \times 1.602 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1000}\right)$$

$$= 2.41$$

例题 6-11 已知下列数据：

	H_2	HD	D_2
$\tilde{\nu}/10^3\,cm^{-1}$	4.371	3.786	3.092
$I/10^{-47}\,kg\cdot m^2$	0.458	0.613	0.919

试计算反应 $H_2(g)+D_2(g)\rightleftharpoons 2HD(g)$ 在 300K 时的 $K^\ominus$。(《物理化学简明教程》第六章习题 30)

解 反应中各原子的价态均无改变，故不必考虑电子配分函数。又由于 300K 时，所有三种物质均符合 $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$，所以：

$$Q_0^\ominus = Q_t^\ominus Q_r = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}}(MT)^{\frac{3}{2}}\frac{RT}{p^\ominus}\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\frac{I}{\sigma}$$

$$K^\ominus = \frac{(Q_0^\ominus)^2_{HD}}{(Q_0^\ominus)_{H_2}(Q_0^\ominus)_{D_2}}\exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \left(\frac{M^2_{HD}}{M_{H_2}M_{D_2}}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}}\right)\left(\frac{I^2_{HD}}{I_{H_2}I_{D_2}}\right)\exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \left(\frac{3^2}{2\times 4}\right)^{\frac{3}{2}}\times\left(\frac{2\times 2}{1}\right)\left(\frac{0.613^2}{0.458\times 0.919}\right)\exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ominus}{RT}\right)$$

$$= 4.26\exp\left(-\frac{\Delta U_0^\ominus}{RT}\right)$$

$$\frac{\Delta U_0^\ominus}{L} = \frac{\Delta U_{0,v}}{L}$$

$$= \frac{1}{2}hc(2\tilde{\nu}_{HD} - \tilde{\nu}_{H_2} - \tilde{\nu}_{D_2})$$

$$= \Delta\varepsilon_{0,v}$$

$$= \frac{1}{2}\times 6.626\times 10^{-34}\times 3\times 10^8\times$$

$$(2\times 3.786 - 4.371 - 3.092)\,J$$

$$= 1.083\times 10^{-21}\,J$$

$$K^\ominus = 4.26\exp\left(-\frac{1.083\times 10^{-21}}{1.38\times 10^{-23}\times 300}\right) = 3.28$$

在本题的计算中，注意以下两点：

1. 严格说来，$Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$ 的条件是 T 为 Θ_r 的五倍以上，才能使 Q_r 的计算误差控制在1%以下。本题中 $\Theta_r(H_2) = 85.4K$，$\Theta_r(HD) = 64.3K$ 并不满足上述条件，因此须用公式：

$$Q_r = \frac{T}{\Theta_r}\left[1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \cdots\right]$$

这样计算结果为 $K^{\ominus} = 4.44\exp\left(-\frac{\Delta U_0^{\ominus}}{RT}\right) = 3.42$

2. $\Delta U_0^{\ominus}$ 的计算：因为分子的平动零点能 $\varepsilon_{0,t} \approx 0$，转动零点能 $\varepsilon_{0,r} = 0$，而 $\varepsilon_{0,v} = \frac{1}{2}h\nu$，所以 $\Delta U_0^{\ominus}/L = \Delta\varepsilon_{0,v}$。

6.3 习题解答

习题1 当热力学系统的熵值增加0.5J·K^{-1}时，系统的微观状态数会增加多少倍？

解 $S_2 - S_1 = k\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = 0.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \exp\left(\frac{0.5}{1.38\times10^{-23}}\right) = 10^{1.57\times10^{22}}$$

习题2 见例题6-1。

习题3 通常情况下，分子的平动、转动和振动能级的间隔 $\Delta\varepsilon_t$、$\Delta\varepsilon_r$ 和 $\Delta\varepsilon_v$ 分别约 $10^{-16}kT$、$10^{-2}kT$ 和 $10kT$，求相应的玻耳兹曼因子 $e^{-\Delta\varepsilon/kT}$ 各等于多少？

解 平动： $e^{-\Delta\varepsilon_t/kT} = e^{-10^{-16}} = 1$

转动： $e^{-\Delta\varepsilon_r/kT} = e^{-10^{-2}} = 0.99$

振动： $e^{-\Delta\varepsilon_v/kT} = e^{-10} = 4.54\times10^{-5}$

习题4 应用玻耳兹曼分布定律求25℃时在两个非简并的不同能级上的能级分配数之比，设这两个能级之差(1) $\Delta E = 8.37\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，(2) $\Delta E = 418\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解 (1) $\dfrac{n_i}{n_j} = \mathrm{e}^{-\Delta E/RT} = 0.034$,

(2) $\dfrac{n_i}{n_j} = 5.35 \times 10^{-74}$

习题 5 某分子的两个能级的能量值分别为 $\varepsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21}$ J，$\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21}$ J，相应的简并度 $g_1 = 3$，$g_2 = 5$。求该分子组成的系统中，分配数之比 n_1/n_2：(1) 300K 时，(2) 3000K 时各为多少？

解 (1) $\dfrac{n_1}{n_2} = g_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}/(g_2\mathrm{e}^{-\varepsilon_2/kT}) = \dfrac{g_1}{g_2}\mathrm{e}^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/kT} = 1.05$

(2) $\dfrac{n_1}{n_2} = 0.63$

习题 6 见例题 6-2。

习题 7 某系统的第一电子激发态能量比基态高 400kJ · mol^{-1}，而且这两个能级都是非简并的，请计算在多高温度下，分配于此激发态的分子数占系统总分子数的 10%？

解 $\dfrac{n_1}{N} \approx \dfrac{n_1}{n_0} = \exp\left(\dfrac{-\Delta\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(\dfrac{-400 \times 10^3}{8.314 \times T}\right) = 0.1$

$T = 2.2 \times 10^4$K

习题 8 证明：

(1) $H = NkT^2\left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$

(2) $G(\text{定域粒子}) = -kT\ln Q^N + NkTV\left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$

$G(\text{离域粒子}) = -kT\ln \dfrac{Q^N}{N!} + NkTV\left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$

解 由 $U = NkT^2\left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$

$S(\text{定域粒子}) = k\ln Q^N + \dfrac{U}{T}$

$S(\text{离域粒子}) = k\ln \dfrac{Q^N}{N!} + \dfrac{U}{T}$

和　$A=U-TS$　得：

$$A(\text{定域粒子})=-kT\ln Q^N$$

$$A(\text{离域粒子})=-kT\ln\frac{Q^N}{N!}$$

$$p=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}=NkT\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(1) $H=U+pV$

$$=NkT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}+NkTV\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

(2) $G(\text{定域粒子})=A(\text{定域粒子})+pV$

$$=-kT\ln Q^N+NkTV\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$G(\text{离域粒子})=A(\text{离域粒子})+pV$

$$=-kT\ln\frac{Q^N}{N!}+NkTV\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

习题 9　见例题 6-4。

习题 10　见例题 6-3，6-4。

习题 11　求算 300K、$a=1\text{cm}$ 时，氢原子的 α^2 值，并与 1 比较。$\left(\alpha^2=\dfrac{h^2}{8mkTa^2}\right)$

解　$$\alpha^2=\frac{(6.626\times10^{-34})^2\times6.022\times10^{23}}{8\times10^{-3}\times1.38\times10^{-23}\times300\times10^{-4}}$$

$$=8.0\times10^{-17}\ll1$$

习题 12　证明理想气体分子的平动配分函数可写作下式：

$$Q_t=1.879\times10^{20}(MT)^{\frac{3}{2}}V$$

其中 M 为摩尔质量，体积 V 以 cm^3 为单位。若氧气为理想气体，用上式求算 25℃和 1cm^3 内，氧分子的平动配分函数值。

解　$$Q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V=\left(\frac{2\pi k}{Lh^2}\right)^{\frac{3}{2}}(MT)^{\frac{3}{2}}V$$

$$=1.879\times10^{20}(MT)^{\frac{3}{2}}V$$

对于 O_2：$Q_t = 1.879 \times 10^{30} \times (32 \times 298)^{\frac{3}{2}} \times 1$

$= 1.75 \times 10^{26}$

习题 13 计算 25℃及标准压力时，氖的摩尔平动熵 $S_{t,m}$（氖的摩尔质量为 20.18g·mol⁻¹），并与实验值 146.4J·K⁻¹·mol⁻¹ 比较。

解 $$Q_t = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \frac{R}{p^\ominus}$$

$$= 5.939 \times 10^{30} \times (2.018 \times 10^{-2})^{\frac{3}{2}} \times 298^{\frac{5}{2}} \times 8.314/10^5$$

$$= 2.16 \times 10^{30}$$

$$S_{t,m} = Lk\ln \frac{Q_t}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{5}{2}Lk$$

$$= R\ln \frac{Q_t}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{5}{2}R$$

$$= 146.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 14 求算 25℃及标准压力时，氢气的摩尔平动内能 U_t 及摩尔平动熵值。

解 $$Q_t = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} (MT)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{p^\ominus} = 6.695 \times 10^{28}$$

$$U_{t,m} = \frac{3}{2}RT = 3716\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{t,m} = R\ln \frac{Q_t}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{5}{2}R = 117.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 15 见例题 6-6。

习题 16 求算 H_2、N_2 和 NO 分子在 300K 时的转动配分函数 Q_r。这些数值的物理意义是什么？Q_r 有没有量纲？

解 查表 H_2、N_2 和 NO 的转动特征温度分别为：85.4K、2.86K、2.42K。根据 $Q_r = \dfrac{T}{\sigma\Theta_r}(T \gg \Theta_r)$：

H_2：$\sigma=2$，$Q_r=1.76$（用例题 6-11 中式子计算为 1.93）；

N_2：$\sigma=2$，$Q_r=52.4$；

NO：$\sigma=1$，$Q_r=124$。

Q_r 表示所有转动能级的有效状态数之和，无量纲。

习题 17 已知 HBr 分子的平均核间距离 $r=0.1414\text{nm}$，求 HBr 分子的转动惯量、转动特征温度 Θ_r、25℃时的转动配分函数 Q_r 以及 HBr 气体的摩尔转动熵值。

解 $I=\mu r^2=\left(\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}\right)r^2$

$=3.28\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$

$\Theta_r=\dfrac{h^2}{8\pi I^2k}=12.2\text{K}$

$Q_r=\dfrac{T}{\sigma\Theta_r}=\dfrac{298}{12.2}=24.4$

$S_{r,m}=R\ln Q_r+R=34.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 18 求算 25℃时氮气的摩尔转动熵。已知 N_2 分子的转动惯量为 $13.9\times10^{-40}\text{g}\cdot\text{cm}^2$。

解 $Q_r=\dfrac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}=2.482\times10^{45}\times\left(\dfrac{IT}{\sigma}\right)=51.35$

$S_{r,m}=R\ln Q_r+R=41.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 19 已知 CO 分子的基态振动波数 $\tilde{\nu}=\dfrac{\nu}{c}=2168\text{cm}^{-1}$，求 CO 分子的振动特征温度 Θ_v、25℃时的振动配分函数 Q_v 和 $(Q_0)_v$ 以及该气体的摩尔振动熵值。

解 $\Theta_v=\dfrac{h\nu}{k}=\dfrac{hc\tilde{\nu}}{k}=3123\text{K}$

$(Q_0)_v=1$ （因 $\Theta_v\gg T$）

$Q_v\approx e^{-\Theta_v/2T}=5.33\times10^{-3}$

$S_{v,m}=R\ln(Q_0)_v+\dfrac{(U-U_0)_m}{T}\approx0$

习题 20 根据公式 $(Q_0)_v = \dfrac{1}{1-\exp\left(-\dfrac{h\tilde{\nu}c}{kT}\right)}$，计算 N_2 在 300K 及 1000K 时的振动配分函数，式中 $\tilde{\nu}(N_2)=2360\ \mathrm{cm}^{-1}$。并请计算 N_2 在 300K 时，在振动能级为 0 和 1 时的粒子分配分数。

解 将 $\tilde{\nu}$ 和 T 代入公式，得：

$$(Q_0)_v(300\mathrm{K}) = 1.000\ 012,$$

$$(Q_0)_v(1000\mathrm{K}) = 1.034\ 59$$

$$\frac{n_0}{N}(\nu=0) = \frac{1}{(Q_0)_v} = 0.999\ 988,$$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{1}{(Q_0)_v}\mathrm{e}^{-\Theta_v/T} = 1.2\times10^{-5}$$

习题 21 试根据分子配分函数证明通常温度下，双原子分子理想气体的定容热容 $C_{V,m}=\dfrac{5}{2}R$。

证 对双原子分子理想气体，在通常温度下 $\Theta_v \gg T \gg \Theta_r$。故：

$$\begin{aligned} Q_0 &= Q_t Q_r (Q_0)_v = Q_t Q_r \\ &= \left[\left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}}(MT)^{\frac{3}{2}}V\right]\left[\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right] \\ &= K' T^{\frac{5}{2}} V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (U-U_0)_m &= LkT^2\left(\frac{\partial \ln Q_0}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= RT^2 \times \frac{5}{2}\left(\frac{\partial \ln T}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= \frac{5}{2}RT \end{aligned}$$

$$C_{V,m} = \left[\frac{\partial (U-U_0)_m}{\partial T}\right]_{V,N} = \frac{5}{2}R$$

习题 22 见例题 6-7。

习题 23 已知 CO 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.77\text{K}$，振动特征温度 $\Theta_v = 3070\text{K}$，求 CO 气体在 500K 时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 和定压摩尔热容 $C_{p,m}$。

解 $Q_t^\ominus = \left(\dfrac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} (MT)^{\frac{3}{2}} \dfrac{RT}{p^\ominus} = 1.294 \times 10^{31}$

$$Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = 180.5 \quad (\Theta_r \ll T)$$

$$(Q_0)_v \approx 1 \qquad (\Theta_v \gg T)$$

$$S_m^\ominus = R\ln\frac{Q_t^\ominus Q_r (Q_0)_v}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{7}{2}R$$

$$= 212.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m} = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = RT\left(\frac{\partial \ln T^{\frac{7}{2}}}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{7}{2}R = 29.10\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 24 已知 F_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 1.24\text{K}$，振动特征温度 $\Theta_v = 1284\text{K}$，求 $F_2(g)$ 在 25℃时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 和摩尔定压热容 $C_{p,m}$。

解 $Q_t^\ominus = \left(\dfrac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} (MT)^{\frac{3}{2}} \dfrac{RT}{p^\ominus} = 5.536 \times 10^{30}$

$$Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r} = 120.2$$

$$S_{m,t}^\ominus + S_{m,r} = R\ln\frac{Q_t^\ominus Q_r}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{7}{2}R$$

$$= 202.2\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,t} + C_{p,m,r} = \frac{7}{2}R = 29.10\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

振动：$(Q_0)_v = \left[1 - \exp\left(-\dfrac{\Theta_v}{T}\right)\right]^{-1} = 1.014$

$$(U - U_0)_{m,v} = RT^2\left(\frac{\partial \ln (Q_0)_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\Theta_v \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) - 1}$$

$$= 145.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,v} = R\ln(Q_0)_v + \frac{(U - U_0)_{m,v}}{T}$$

$$= 0.60\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,v} = C_{V,m,v} = \left[\frac{\partial(U - U_0)_{m,v}}{\partial T}\right]_V$$

$$= R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2}$$

$$= 2.13\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus = S_{m,t}^\ominus + S_{m,r} + S_{m,v} = 202.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m} = C_{p,m,t} + C_{p,m,r} + C_{p,m,v} = 31.23\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 25 已知 HI 分子的转动特征温度 $\Theta_v = 9.0\text{K}$，振动特征温度 $\Theta_v = 3200\text{K}$，摩尔质量 $M = 127.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$，求 500K 时 HI(g)的标准摩尔自由能($G_m^\ominus - U_{0,m}^\ominus$)值。

解 $Q_0^\ominus = Q_t^\ominus Q_r (Q_0)_v$

$$= \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} (MT)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{p^\ominus} \frac{T}{\Theta_r}$$

$$= 6.926 \times 10^{33}$$

$$(G^\ominus - U_0^\ominus)_m = - RT\ln \frac{Q_0^\ominus}{L} = - 96.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题 26 见例题 6-8。

习题 27 见例题 6-9。

习题 28 求 25℃时，H_2O(g)的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$。已知 H_2O 分子的三个转动惯量 I_A、I_B、I_C 分别为 1.02×10^{-47}、1.92×10^{-47}、$2.94 \times 10^{-47}\text{kg} \cdot \text{m}^2$，三个基态振动波数 $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$ 分别为 3652、1592、3756cm^{-1}，对称数 $\sigma = 2$。

解 $Q_t^{\ominus} = \left(\frac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} (MT)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{p^{\ominus}} = 1.805 \times 10^{30}$

$$Q_r = \sqrt{\pi}\,(8\pi^2 kT)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} / \sigma h^3 = 42.77$$

$\Theta_{v,1} = \frac{hc\tilde{\nu}_1}{k} = 5260\text{K}, \Theta_{v,2} = 2293\text{K}, \Theta_{v,3} = 5410\text{K}$，均大于 T，故

$$(Q_0)_v = 1$$

$$S_m^{\ominus} = R\ln\frac{Q_0^{\ominus}}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{7}{2}R$$

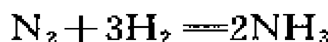
$$= R\ln\frac{Q_t^{\ominus} Q_r}{(L/\text{mol}^{-1})} + \frac{7}{2}R$$

$$= 184.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 29 见例题 6-10。

习题 30 见例题 6-11。

习题 31 用吉布斯自由能函数 $\frac{G_m^{\ominus} - H_0^{\ominus}}{T}$ 和相对焓（$H_m^{\ominus} - H_0^{\ominus}$）计算合成氨反应：



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

在 1000K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

解 从附录查得 1000K 时：

	$N_2(g)$	$H_2(g)$	$NH_3(g)$
$\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_0^{\ominus}}{T}\right) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	−198.0	−137.0	−203.5
$\Delta H_{m,0}^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	−39.2

$$-R\ln K^{\ominus} = \Delta\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_0^{\ominus}}{T}\right) + \frac{\Delta H_{m,0}^{\ominus}}{T}$$

$$= 123.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = 3.5 \times 10^{-7}$$

习题 32 略。

习题 33 略。

6.4 思考题解答

1. 部分氘化的氨样品经分析后发现有等物质的量的氢和氘。假定分布是完全任意的，那末 NH_3、NH_2D、NHD_2、ND_3 的比例如何？

解 相当于 3 个 H 和 3 个 D 任意取 3 个进行组合，对应的微观状态数分别为：$\Omega_j = C_3^n C_3^{3-n}$。故：

$n(NH_3) : n(NH_2D) : n(NHD_2) : n(ND_3) = 1 : 9 : 9 : 1$

2. 在相同条件下，定域粒子系统的微观状态数是离域粒子系统的 $N!$ 倍，所以定域粒子系统的熵值应该比离域粒子系统的大 $k\ln N!$。但实际上，固体物质的摩尔熵值总是比其蒸汽的小，道理何在？

解 从 $S(\text{定域粒子}) = k\ln Q^N + \dfrac{U}{T}$ 和 $S(\text{离域粒子}) = k\ln\dfrac{Q^N}{N!} + \dfrac{U}{T}$ 看出，两者的差别不仅限于 $k\ln N!$，还有 Q 的不同。气体分子的运动包括平动、转动和振动等，而固体分子则没有平动和转动。其中气体的平动配分函数在 10^{30}数量级以上，远大于 N，所以气体物质的熵值要比固体的大。

3. 从热力学数据表查得，298K 及标准压力下惰性气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 的摩尔熵值分别为 126.1、144.1、154.7、164.0、169.9、176.2$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试作图表示 $S_m^\ominus$ 与 $\ln M$ 的关系，并讨论所得结果。

解 图略。作图得 $S_m^\ominus = 108.0 + 12.48\ln M$。单原子分子只有平动运动，$S_m^\ominus = R\ln\dfrac{Q_t^\ominus}{(L/\text{mol}^{-1})} + \dfrac{5}{2}R = R\ln\left[\left(\dfrac{2\pi k}{h^2 L}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \dfrac{R}{Lp^\ominus}\right] + \dfrac{5}{2}R = 108.7 + 12.47\ln M$。其摩尔熵即为平动熵。

4. 按照下列状况分别写出分子平动配分函数表达式：

(1) 体积为 1cm^3 的气体；

(2) 标准压力下 1mol 气体；

(3) 压力为 p，分子数为 N 的气体。

并比较所得的结果。

解 (1) $Q_t = 5.939 \times 10^{24}[(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(T/\text{K})]^{\frac{3}{2}}$；

(2) $Q_t = 4.938 \times 10^{26}(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})^{\frac{3}{2}}(T/\text{K})^{\frac{5}{2}}$；

(3) $Q_t = 8.196 \times 10^{7}[(M/\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(T/\text{K})]^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{NT/\text{K}}{p/\text{Pa}}\right)$。

5. 低温条件下，能否应用公式 $Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$ 求算分子转动配分函数？为什么？

解 不能。$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right)$，在 $\frac{\Theta_r}{T} \ll 1$ 条件下，该式为一系列连续相差很小的数值的加和，可用积分代替加和，得 $Q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$。低温下，不能满足 $\frac{\Theta_r}{T} \ll 1$ 的条件，所以不能以积分代替加和(见例题 6-11)。

6. 单维简谐振子的能级公式为 $\epsilon_v(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$。若选择振动基态为能量标度零点，则 $\epsilon_v(0) = 0$。比较二式可得 $\frac{1}{2}h\nu = 0$，所以振动频率 $\nu=0$。如此推论错在哪里？

解 振动基态能量为 $\frac{1}{2}h\nu$ 是客观的，而选择基态作为能量零点是人为的、相对的。

7. 根据配分函数的概念，导出在重力作用下，气体密度随高度的分布：

$$n(h) = n(0)e^{-mgh/kT}$$

解　重力作用下，不同高度下气体分子的势能为 $\varepsilon_i = mgh$，各能级为非简并。根据配分函数定义：

$$Q = \Sigma \exp(-mgh/kT)$$

根据玻耳兹曼分布律，分配在高度 h 处的粒子数为：

$$n(h) = \frac{N}{Q} e^{-mgh/kT}$$

所以

$$n(0) = \frac{N}{Q}$$

即

$$n(h) = n(0) e^{-mgh/kT}$$

第七章 电 化 学

7.1 内 容 提 要

7.1.1 电解质溶液

（1）电导 G、电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m

$$\kappa = G\frac{l}{A} = \frac{1}{R}\frac{l}{A} \tag{7-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{7-2}$$

其中$\frac{l}{A}$为电导池常数，c 为电解质的浓度，单位是 $mol \cdot m^{-3}$。

（2）离子独立运动定律

$$\Lambda_m^{\infty} = \nu_+ \lambda_{m,+}^{\infty} + \nu_- \lambda_{m,-}^{\infty} \tag{7-3}$$

对于强电解质，在浓度较低的范围内，有下列经验关系（科尔劳乌施经验关系）：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty}(1 - \beta\sqrt{c}) \tag{7-4}$$

对于弱电解质：

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^{\infty} \tag{7-5}$$

式中 α 为解离度。

（3）离子迁移数

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{Q_i}{Q} \tag{7-6}$$

或 $$t_i^{\infty} = \nu_i \lambda_{m,i}^{\infty} / \Lambda_m^{\infty}$$

电解质溶液中：$\Sigma t_i = \Sigma t_+ + \Sigma t_- = 1$

测定溶液的电导或电导率可用来求算弱电解质的解离常数、微溶盐的溶解度和溶度积，以及电导滴定等。

(4) 离子平均活度 $a_{\pm}$ 和离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$

电解质的活度：

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} = (\gamma_{\pm} m_{\pm}/m^{\ominus})^{\nu} \tag{7-7}$$

其中，$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$，$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$。

(5) 德拜-休克尔(Debye-Hückel)极限公式

$$\ln\gamma_{\pm} = -Az_+z_- \sqrt{I} \tag{7-8}$$

式中 I 为溶液离子强度 $I \xlongequal{\text{def}} \frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2$；在 25℃的水溶液中，$A = 1.172\text{kg}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$，上式适用于 $I \leqslant 0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的稀溶液。

7.1.2 可逆电池电动势及其应用

(1) 可逆电池的条件：电池充、放电时，电极反应可以完全逆向进行；能量的转换完全可逆。

(2) 可逆电池电动势 E 和电极电势 φ

由化学反应等温式和可逆(电池)过程的能量关系可得能斯特方程：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{7-9}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})} \tag{7-10}$$

(3) 可逆电池热力学

$$(\Delta G)_{T,p} = -W'_r \xlongequal{\text{只做电功}} -nFE = -nF(\varphi_+ - \varphi_-) \tag{7-11}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_r}{T} \tag{7-12}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{7-13}$$

(4) 电动势及电极电势测定的应用

电动势的测定可用于判断反应趋势；求算电池反应的平衡常数；求算溶液的平均活度和平均活度系数；求算弱电解质溶液的解离度和解离常数；求微溶盐的溶解度和溶度积；测定溶液的 pH；确定离子价态以及电势滴定等。

7.1.3 不可逆电极过程

(1) 电极的极化和过电势：电流通过电极时，电极电势偏离可逆电极电势的现象称为极化。

$$\varphi_{阳}=\varphi_{r}+\eta_{阳} \tag{7-14}$$

$$\varphi_{阴}=\varphi_{r}-\eta_{阴}$$

无论是电解还是电池放电，不可逆电极过程总是使阳极电势升高，阴极电势降低。即由于过电势的存在，总是使电解池的外加电压增加而多消耗电能；使原电池的电动势变小而降低电池对外作功的能力。

(2) 产生过电势的原因：浓差极化、电化学极化（又称活化极化）和电阻极化。其中活化过电势在 i 足够大时，符合塔菲尔(Tafel)公式：

$$\eta_{活}=a+b\lg i \tag{7-15}$$

7.2 例 题 分 析

例题 7-1 某电导池先后充以高纯水、0.02mol・dm^{-3}KCl 溶液和 AgCl 饱和溶液。25℃时分别测得电阻值依次为 2.20×10^{5}、100 和 $1.02\times10^{5}\Omega$。已知该温度下 KCl、AgCl 溶液的摩尔电导率分别为 1.383×10^{-2}、1.268×10^{-2}S・m^{2}・mol^{-1}。求：(1)电导池常数；(2)AgCl 的电导率；(3)25℃时 AgCl 的溶解度。

解 (1)由 $\kappa=\frac{1}{R}\frac{l}{A}$ 和 $\Lambda_{m}=\frac{\kappa}{c}$ 可得：

$$K_{cell}=\frac{l}{A}=Rc\Lambda_m$$

代入 KCl 溶液的 $R=100\Omega$，$c=20.0\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$，$\Lambda_m=1.383\times10^{-2}$ $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$K_{cell}=(100\times20.0\times1.383\times10^{-2})\text{m}^{-1}=27.66\text{m}^{-1}$$

(2) 根据 $\kappa=\frac{1}{R}K_{cell}$ 得：

$$\kappa(\text{AgCl 饱和溶液})=\left(\frac{1}{1.02\times10^5}\times27.66\right)\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$=2.712\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

值得注意的是，这样求得的并非真正 AgCl 的电导率，而是包括了水的电导率在内。对于浓度较大的电解质溶液，这是可以忽略的，但对于微溶盐或浓度很小的弱电解质，不能随意忽略。根据题给条件：

$$\kappa(\text{AgCl})=\kappa(\text{AgCl 饱和溶液})-\kappa(\text{H}_2\text{O})$$
$$=\left(2.712\times10^{-4}-\frac{27.66}{2.20\times10^5}\right)\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$=1.455\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

(3) 根据 $c=\frac{\kappa}{\Lambda_m}$(饱和溶液的浓度即为溶解度)：

$$c=\frac{1.455\times10^{-4}}{1.268\times10^{-2}}=1.147\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$
$$=1.147\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

或

$$c=(1.147\times10^{-5}\times143.3)\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$
$$=1.64\times10^{-3}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

例题 7-2 在 18℃时，测得 CaF_2 饱和水溶液及配制该溶液的纯水的电导率分别为 3.86×10^{-3} 和 $1.5\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$。已知在 18℃时，无限稀释溶液中下列物质的摩尔电导率为 $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2)=0.02334\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$；$\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})=0.01089\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$；

$\Lambda_m^\infty(NaF)=0.009\ 02S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，求 18℃时 CaF_2 的溶度积。(《物理化学简明教程》第七章习题 12)

解　同上题，κ(饱和溶液)$=\kappa$(盐)$+\kappa(H_2O)$。

$\kappa(CaF_2)=(3.86\times10^{-3}-1.5\times10^{-4})S\cdot m^{-1}=3.71\times10^{-3}S\cdot m^{-1}$

微溶盐的溶解度很小，盐又是强电解质，所以其饱和溶液的摩尔电导率可近似等于 Λ_m^∞(盐)：

$$\Lambda_m^\infty(CaF_2)=\Lambda_m^\infty(CaCl_2)+2\Lambda_m^\infty(NaF)-2\Lambda_m^\infty(NaCl)$$
$$=(0.023\ 34+2\times0.009\ 02-2\times0.010\ 89)S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=0.0196S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$c(CaF_2)=\frac{\kappa(\text{盐})}{\Lambda_m^\infty(\text{盐})}=\left(\frac{3.71\times10^{-3}}{0.0196}\right)mol\cdot m^{-3}$$
$$=0.189mol\cdot m^{-3}=1.89\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$$

溶度积：

$$K_{sp}^\ominus=\frac{c(Ca^{2+})}{c^\ominus}\left[\frac{c(F^-)}{c^\ominus}\right]^2=4[c(CaF_2)/c^\ominus]^3$$
$$=2.71\times10^{-11}$$

例题 7-3　在 25℃时，测得高度纯化的蒸馏水的电导率为 $5.80\times10^{-6}S\cdot m^{-1}$。已知 HAc、NaOH 及 NaAc 的 Λ_m^∞ 分别为 0.039 07、0.024 81 及 $0.009\ 10S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，试求水的离子积。(《物理化学简明教程》第七章习题 15)

解法一　根据题给数据先求出水的 $\Lambda_m^\infty(H_2O)$：

$$\Lambda_m^\infty(H_2O)=\Lambda_m^\infty(HAc)+\Lambda_m^\infty(NaOH)-\Lambda_m^\infty(NaAc)$$
$$=(0.039\ 07+0.024\ 81-0.009\ 10)S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=0.054\ 78S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

由于水的解离度很小，在高纯蒸馏水中可以认为解离产生的 H^+ 和 OH^- 处于无限稀释状态，所以 H^+ 或 OH^- 的浓度：

$$c=\frac{\kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\left(\frac{5.80\times10^{-6}}{0.054\ 78}\right)mol\cdot m^{-3}$$

$$=1.059\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$K_W^{\ominus}=(c(H^+)/c^{\ominus})(c(OH^-)/c^{\ominus})$$

$$=(c/c^{\ominus})^2=1.12\times10^{-14}$$

解法二 已知 25℃时水的电导率和密度($0.997\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),可先求出水的摩尔电导率。

$$c(H_2O)=\left(\frac{0.997\times10^6}{18}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=5.539\times10^4\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$\Lambda_m(H_2O)=\frac{\kappa}{c}=\left(\frac{5.80\times10^{-6}}{5.539\times10^4}\right)\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.047\times10^{-10}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

水是弱电解质,再根据解法一中得的 $\Lambda_m^{\infty}(H_2O)$求其解离度:

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{1.047\times10^{-10}}{5.478\times10^{-2}}=1.912\times10^{-9}$$

所以 H^+ 和 OH^- 的浓度为:

$$c=\alpha c(H_2O)=(1.912\times10^{-9}\times55.39)\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=1.059\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$K_W^{\ominus}=\left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2=(1.059\times10^{-7})^2=1.12\times10^{-14}$$

例题 7-4 电导池用 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$标准 KCl 溶液标定时,$R_1=189\Omega$,用 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$的氨水溶液测其电阻 $R_2=2460\Omega$,用下列该浓度下的 λ_m 数据,计算氨水的解离常数。

$$\lambda_m(K^+)=73.5\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\lambda_m(Cl^-)=76.4\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\lambda_m(NH_4^+)=73.4\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\lambda_m(OH^-)=196.6\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$



解 $NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

解离平衡时: $c-c_-$ $\quad c_+ \quad c_- \quad (c_+=c_-)$

或: $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$

解法一 $K^{\ominus}=\dfrac{(c_{+}/c^{\ominus})^{2}}{(c-c_{+})/c^{\ominus}}$,只要求出 c_{+},即可求得 K。

根据 $\kappa=\Sigma\lambda_{m,i}c_i$ 和 $\dfrac{R_1}{R_2}=\dfrac{\kappa_2}{\kappa_1}$:

$$\frac{189}{2460}=\frac{\lambda_m(NH_4^+)c_+ +\lambda_m(OH^-)c_-}{\lambda_m(K^+)c(K^+)+\lambda_m(Cl^-)c(Cl^-)}$$

$$=\frac{270.0\times10^{-4}c_+}{149.9\times0.01}$$

其中 KCl 溶液为强电解质,可看作全部解离,$c(K^+)=c(Cl^-)=c(KCl)$,得:

$$c_+=4.27\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$K^{\ominus}=\frac{(c_+/c^{\ominus})^2}{(0.01-c_+)/c^{\ominus}}=1.90\times10^{-5}$$

解法二 $K^{\ominus}=\dfrac{(c/c^{\ominus})\alpha^2}{1-\alpha}$,而 $\alpha=\dfrac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\lambda_{m,+}+\lambda_{m,-}}$,因此,要求出 α,先要求出氨水的摩尔电导率。

根据 $\kappa=\Lambda_m c$ 和 $\dfrac{R_1}{R_2}=\dfrac{\kappa_2}{\kappa_1}$:

$$\frac{R_1}{R_2}=\frac{(\Lambda_m c)_2}{(\Lambda_m c)_1}=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)c(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m(KCl)c(KCl)}$$

$$\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)=\frac{R_1}{R_2}\Lambda_m(KCl)$$

$$=\left(\frac{189}{2460}\times149.9\times10^{-4}\right)\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.152\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\lambda_m(NH_4^+)+\lambda_m(OH^-)}=\frac{1.152\times10^{-3}}{2.70\times10^{-2}}$$

$$=0.0426$$

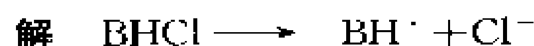
$$K^{\ominus}=\frac{(c/c^{\ominus})\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{0.01\times0.0426^2}{1-0.0426}=1.90\times10^{-5}$$

计算时注意,弱电解质的摩尔电导率不等于离子的摩尔电导

率之和，只有在无限稀释时才相等。因此对弱电解质($M_{\nu_+}A_{\nu_-}$)来说，$\Lambda_m=(c_+\lambda_{m,+}+c_-\lambda_{m,-})/c=\alpha(\nu_+\lambda_{m,+}+\nu_-\lambda_{m,-})$。当电解质浓度 c 不大时，可用 $\lambda_{m,i}^{\infty}$ 近似代替 $\lambda_{m,i}$。

例题 7-5 盐酸菲罗啉(BHCl)为强电解质，在溶液中全部解离为 BH^+ 和 Cl^-，菲罗啉(B)为非电解质，试根据下列数据计算 $BH^+ \rightleftharpoons B+H^+$ 的解离平衡常数。

溶液	BHCl	BHCl+B	HCl
$c/mol\cdot dm^{-3}$	0.001	0.001	0.001
$\kappa/10^{-2}S\cdot m^{-1}$	1.360	1.045	4.210



解 $BHCl \longrightarrow BH^+ + Cl^-$

$$c(1-\alpha)\quad c$$



$$BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$$

$$c(1-\alpha)\qquad c\alpha\qquad c\alpha$$

根据 $\kappa=\Sigma\lambda_{m,i}c_i$，BHCl 溶液：

$$\begin{aligned}\kappa_1&=c(1-\alpha)\lambda_m(BH^+)+c\lambda_m(Cl^-)+c\alpha\lambda_m(H^+)\\&=c[\lambda_m(BH^+)+\lambda_m(Cl^-)]\\&\quad+c\alpha[\lambda_m(H^+)-\lambda_m(BH^+)]\end{aligned}\qquad ①$$

BHCl+B 溶液：由于 B 大量存在，液溶中的离子可近似看作只有 BH^+ 和 Cl^-。

$$\kappa_2=c\lambda_m(BH^+)+c\lambda_m(Cl^-)\qquad ②$$

HCl 溶液：
$$\kappa_3=c\lambda_m(H^+)+c\lambda_m(Cl^-)\qquad ③$$

③式-②式：
$$\kappa_3-\kappa_2=c[\lambda_m(H^+)-\lambda_m(BH^+)]\qquad ④$$

将②、④式代入①式得：$\kappa_1=\kappa_2+\alpha(\kappa_3-\kappa_2)$

$$\alpha=\frac{\kappa_1-\kappa_2}{\kappa_3-\kappa_2}=\frac{(1.360-1.045)\times10^{-2}}{(4.210-1.045)\times10^{-2}}=0.0995$$

$$K^{\ominus}=\frac{(c/c^{\ominus})\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{0.001\times0.0995^2}{1-0.0995}=1.10\times10^{-5}$$

例题 7-6 25℃时，$AgBrO_3$ 的活度积为 5.77×10^{-5}，试用极限公式计算 $AgBrO_3$ 在：(1)纯水中；(2)$0.01mol\cdot kg^{-1}KBrO_3$ 中的溶解度。(《物理化学简明教程》第七章习题 19)

解 (1) $$AgBrO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + BrO_3^-$$

$$K_{sp}=a(Ag^+)a(BrO_3^-)=a_{\pm}^2=5.77\times10^{-5}$$

$$a_{\pm}=7.596\times10^{-3}$$

要计算 $AgBrO_3$ 在水中的溶解度，须先计算 $AgBrO_3$ 在水中的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。在计算离子强度时，假设 $m_{\pm}\approx a_{\pm}$：

$$I=\frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2=7.596\times10^{-3}mol\cdot kg^{-1}$$

根据德拜-休克尔极限公式：

$$\ln\gamma_{\pm}=-1.172\sqrt{7.596\times10^{-3}}=-0.102$$

$$\gamma_{\pm}=0.903$$

$$m_{\pm}=m=\frac{a_{\pm}m^{\ominus}}{\gamma_{\pm}}=\left(\frac{7.596\times10^{-3}}{0.903}\right)mol\cdot kg^{-1}$$

$$=8.41\times10^{-3}mol\cdot kg^{-1}$$

溶解度：

$$c\approx\frac{mc^{\ominus}}{m^{\ominus}}=8.41\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$$

(2) 在 $0.01mol\cdot kg^{-1}KBrO_3$ 溶液中的 $\gamma_{\pm}$ 不同于在纯水中的 $\gamma_{\pm}$，须重新计算。先假设 $\gamma_{\pm}=1$，求出 $m(Ag^+)$，然后求出 I，再通过德拜极限公式求出 $\gamma_{\pm}$，最后求出精确的 $m(Ag^+)$。

$$(m(Ag^+)/m^{\ominus})(0.01+m(Ag^+)/m^{\ominus})=K_{sp}^{\ominus}\approx5.77\times10^{-5}$$

解得：$m(Ag^+)=4.094\times10^{-3}mol\cdot kg^{-1}$

$$I=\frac{1}{2}\Sigma m_i z_i^2$$

$$=\left[\frac{1}{2}(0.01\times1+0.014\ 09\times1+0.004\ 09\times1)\right]mol\cdot kg^{-1}$$

$$=0.0141mol\cdot kg^{-1}$$

$$\gamma_{\pm}=\exp(-1.172\sqrt{0.0141})=0.870$$

$$(m(Ag^+)/m^{\ominus})(0.01+m(Ag^+)/m^{\ominus})=K_{sp}^{\ominus}/\gamma_{\pm}$$

$$=\frac{5.77\times 10^{-5}}{0.870^2}=7.62\times 10^{-5}$$

则

$$\left(\frac{m(Ag^+)}{m^{\ominus}}\right)^2+0.01\times\frac{m(Ag^+)}{m^{\ominus}}-7.62\times 10^{-5}=0$$

解得：

$$c\approx m(Ag^+)c^{\ominus}/m^{\ominus}=5.06\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

严格说来，德拜-休克尔极限公式只适用于离子强度小于0.01的稀溶液，(2)中溶液的离子强度已经超过范围，因此，求得的$\gamma_{\pm}$只能是近似值。本题结果说明了离子强度对微溶盐溶解度的影响。

例题 7-7 在标准压力下，白锡和灰锡在18℃时达成平衡，由白锡直接转化灰锡的热效应是$-2.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算电池：



Sn(白锡)|$SnCl_2(m)$|Sn(灰锡)

在0℃和25℃时电动势。(《物理化学简明教程》第七章习题29)

解 负极反应：Sn(白锡)$-2e^-\longrightarrow Sn^{2+}$

正极反应：$Sn^{2+}+2e^-\longrightarrow$Sn(灰锡)

电池反应：Sn(白锡)=Sn(灰锡)

解法一 18℃时白锡和灰锡达成平衡，即$\Delta_r G_m(291\text{K})=0$，因此$E(291\text{K})=-\dfrac{\Delta_r G_m(291\text{K})}{nF}=0$。由白锡直接转化为灰锡的热效应即为$\Delta_r H_m$(等温等压，只做体积功)，所以：

$$\Delta_r S_m=\frac{\Delta_r H_m}{T}=\left(\frac{-2.01\times 10^3}{291}\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-6.91\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

设反应的$\Delta_r H_m$为常数，则$\Delta_r S_m$亦为常数。

$$\Delta_r G_m(T)=\Delta_r H_m-T\Delta_r S_m$$

$$\Delta_r G_m(273\text{K}) = -123.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r G_m(298\text{K}) = 49.18\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E(273\text{K}) = -\frac{\Delta G(273\text{K})}{nF} = \left(\frac{123.6}{2\times 96\ 500}\right)\text{V}$$

$$= 6.40\times 10^{-4}\text{V}$$

$$E(298\text{K}) = -\frac{\Delta G(298\text{K})}{nF} = \left(\frac{-49.18}{2\times 96\ 500}\right)\text{V}$$

$$= -2.54\times 10^{-4}\text{V}$$

25℃时电动势为负值表示实际电池的正、负极与题给电池的正好相反，即25℃时，白锡比灰锡更稳定。

解法二 设 $\Delta_r H_m$ 为常数，将公式 $\left[\frac{\partial(\Delta_r G_m/T)}{T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$ 改写成 $\left[\frac{\partial(E/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta_r H_m}{nFT^2}$，然后积分。因 $E(291\text{K})=0\text{V}$，所以，$E(T) = \frac{\Delta_r H_m}{nF}\left(\frac{T}{291\text{K}} - 1\right)$，代入 T 即可。

解法三 将从解法一中求得的 $\Delta_r S_m$ 设为常数。

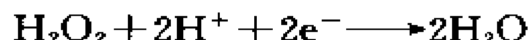
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{nF} = -3.58\times 10^{-5}\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\int_{E_1}^{E_2} \text{d}E = \int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)\text{d}T \quad (291\text{K 时 } E = 0)$$

$$E(T) = [-3.58 \times 10^{-5} \times (T/\text{K} - 291)]\text{V}$$

代入 T 即可。

例题 7-8 某电极的电极反应为：



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$$

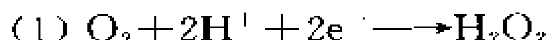
试求算25℃时该电极的标准电极电势 $\varphi^\ominus$。已知水的离子积 $K_W^\ominus = a(H^+)a(OH^-) = 10^{-14}$。电极反应为：



$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$$

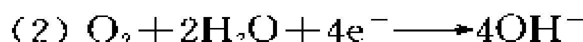
的电极和氧电极的标准电极电势分别为0.680V和0.401V。(《物理化学简明教程》第七章习题38)

解 电极电势不是容量性质，不像 ΔH 和 ΔG 那样具有简单的加和性。但电极电势和相应电极反应的 ΔG 有定量关系，因此可以通过电极反应 ΔG 的加和来求电极电势。



(1) $O_2+2H^++2e^-\longrightarrow H_2O_2$

$$\Delta G^{\ominus}(1)=-2F\varphi^{\ominus}(1)=-2F\times(0.680)$$



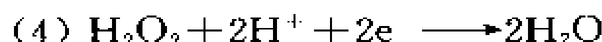
(2) $O_2+2H_2O+4e^-\longrightarrow 4OH^-$

$$\Delta G^{\ominus}(2)=-4F\varphi^{\ominus}(2)=-4F\times(0.401)$$



(3) $H^++OH^-\longrightarrow H_2O$

$$\Delta G^{\ominus}(3)=RT\ln K_W^{\ominus}$$



(4) $H_2O_2+2H^++2e^-\longrightarrow 2H_2O$

$$\Delta G^{\ominus}(4)=-2F\varphi^{\ominus}(4)$$

$(4)=(2)+4\times(3)-(1)$

$$\Delta G^{\ominus}(4)=\Delta G^{\ominus}(2)+4\Delta G^{\ominus}(3)-\Delta G^{\ominus}(1)$$

$$-2F\varphi^{\ominus}(4)=-4F\varphi^{\ominus}(2)+4RT\ln K_W^{\ominus}+2F\varphi^{\ominus}(1)$$

$$\varphi^{\ominus}(4)=2\varphi^{\ominus}(2)-\frac{2RT}{F}\ln K_W^{\ominus}-\varphi^{\ominus}(1)$$

$$=(2\times0.401-0.0257\times2\times\ln10^{-14}-0.680)\text{V}$$

$$=1.778\text{V}$$

值得注意：电极电势实质上并不是电极双电层的电势差，而是相应电极与标准氢电极组成的电池的电动势，因此，如上计算的 $\Delta G^{\ominus}$ 也是该电池反应的标准吉布斯自由能的增量，而不是相应电极反应的真正的 $\Delta G^{\ominus}$。对此心目中必须有清醒的认识，否则，由此将会导出一系列谬误。

另外要注意：题目已给出氧电极的 $\varphi^{\ominus}=0.401\text{V}$，所以电极反应必须为(2)式，若读者选择 $\varphi^{\ominus}=1.229\text{V}$，则对应电极反应为 $(2)'$：$O_2+4H^++4e^-\longrightarrow 2H_2O$。显然 $(4)=(2)'-(1)=(2)+4\times(3)-(1)$，计算结果相同。

氢电极和氧电极一样，在酸性溶液和碱性溶液中的标准电极电势不同(相差 0.828V)，其原因是选择了不同的标准态($a(H^+)=1$ 或 $a(OH^-)=1$)，但其电极电势是相同的，因此：

$$\varphi(H_2|H^+)=\varphi^{\ominus}(H_2|H^+)+\frac{RT}{F}\ln a(H^+)$$

$$=\varphi^{\ominus}(H_2|H^+)+\frac{RT}{F}\ln K_W^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln a(OH^-)$$

$$=\varphi^{\ominus}(H_2|OH^-)-\frac{RT}{F}\ln a(OH^-)$$

所以

$$\varphi^{\ominus}(H_2|OH^-)=\varphi^{\ominus}(H_2|H^+)+\frac{RT}{F}\ln K_W^{\ominus}$$

$$=-0.828V(25^{\circ}C)$$

同理

$$\varphi^{\ominus}(O_2|OH^-)=\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O,H^+)+\frac{RT}{F}\ln K_W^{\ominus}$$

$$=(1.229-0.828)V=0.401V(25^{\circ}C)$$

例题 7-9 在 25℃时有下列数据：

电极反应	$\varphi^{\ominus}/V$	$\frac{d\varphi^{\ominus}}{dT}/V\cdot K^{-1}$
①$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	0.52	0.0020
②$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0.34	0.0035
③$Cu(NH_3)_2^+ + e^- \longrightarrow Cu + 2NH_3$	−0.11	0.0030

试求 25℃时：

(1) $\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^+)$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu^{2+})$；

(2) 反应 $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$ 的 $\varphi^{\ominus}$；

(3) 反应 $Cu + Cu^{2+} = 2Cu^+$ 的 $K^{\ominus}$；

(4) 反应 $2NH_3 + Cu^+ = Cu(NH_3)_2^+$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

解 (1)根据电极反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-nF\varphi^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\Sigma\nu_i\Delta_f G_{m,i}^{\ominus}$，

电极反应①可得：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -F\varphi^\ominus(Cu^+|Cu) = -50.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

又

$$\Delta_r G_m^\ominus = 0 - \Delta_f G_m^\ominus(Cu^+) = -\Delta_f G_m^\ominus(Cu^+)$$

所以

$$\Delta_f G_m^\ominus(Cu^+) = 50.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理由电极反应②可得：

$$\Delta_f G_m^\ominus(Cu^{2+}) = 2F\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu) = 65.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 电极反应为 $Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+$

解法一 $\Delta_r G_m^\ominus = -F\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu^+)$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(Cu^+) - \Delta_f G_m^\ominus(Cu^{2+})$$

$$\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu^+) = [\Delta_f G_m^\ominus(Cu^{2+}) - \Delta_f G_m^\ominus(Cu^+)]/F$$

$$= [(65.6\times10^3 - 50.2\times10^3)/96\ 500]/\text{V}$$

$$= 0.16\text{V}$$

解法二 如果没有第(1)题先求出 Cu^+ 和 Cu^{2+} 的 $\Delta_f G_m^\ominus$，则可直接通过电极反应 ΔG 的加和来求电极电势。电极反应②－①得：

$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$，所以：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

即

$$-F\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu^+) = -2F\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu) + F\varphi^\ominus(Cu^+|Cu)$$

$$\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu^+) = 2\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu) - \varphi^\ominus(Cu^+|Cu)$$

$$= (2\times0.34 - 0.52)/\text{V} = 0.16\text{V}$$

(3) 反应 $Cu + Cu^{2+} = 2Cu^+$

解法一 应用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Sigma\nu_i\Delta_f G_{m,i}^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 求解。

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(Cu^+) - \Delta_f G_m^\ominus(Cu^{2+}) - \Delta_f G_m^\ominus(Cu)$$

$$= (2\times50.2 - 65.6 - 0)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 34.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{34.8\times10^3}{8.314\times298}\right)$$

$=7.9\times10^{-7}$

解法二 反应②－2①得：$Cu+Cu^{2+}=2Cu^{+}$

故

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}(2)-2\Delta_r G_m^{\ominus}(1)$$
$$=-2F\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)+2F\varphi^{\ominus}(Cu^{+}|Cu)$$
$$=34.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$K^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{34.7\times10^3}{8.314\times298}\right)$$
$$=8.1\times10^{-7}$$

解法三 该反应可设计成如下电池：

电池①：$Cu|Cu^{+}\parallel Cu^{2+},Cu^{+}|Pt$，$\Delta_r G_m^{\ominus}=-FE_1^{\ominus}$

或

电池②：$Cu|Cu^{2+}\parallel Cu^{2+},Cu^{+}|Pt$，$\Delta_r G_m^{\ominus}=-2FE_2^{\ominus}$

$$E_1^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu^{+})-\varphi^{\ominus}(Cu^{+}|Cu)$$
$$=(0.16-0.52)/V=-0.36V$$
$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{nFE_1^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(\frac{FE_1^{\ominus}}{RT}\right)$$
$$=8.1\times10^{-7}$$

或

$$E_2^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu^{+})-\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)$$
$$=(0.16-0.34)/V=-0.18V$$
$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{nFE_2^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(\frac{2FE_2^{\ominus}}{RT}\right)$$
$$=8.1\times10^{-7}$$

从解法三可以看出，同一电池反应可设计成不同的电池。由于两电池的电极不同，$E^{\ominus}=\varphi_+^{\ominus}-\varphi_-^{\ominus}$，所以两电池的标准电动势不同，同时电极反应的得失电子数 n 也不同。但是因电池反应是相同的，所以尽管两电池的 $E^{\ominus}$不同，n 也不同，但电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是相同的，因此反应的 $K^{\ominus}$也相同。

(4) 反应①－③得：$Cu^{+}+2NH_3 = Cu(NH_3)_2^{+}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus}(1) - \Delta_r G_m^{\ominus}(3)$$
$$= -F\varphi^{\ominus}(Cu^{+}|Cu) + F\varphi^{\ominus}(Cu(NH_3)_2^{+}|Cu)$$
$$= [(-0.52-0.11)\times 96500]\,J\cdot mol^{-1}$$
$$= -60.8\,kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \Delta_r S_m^{\ominus}(1) - \Delta_r S_m^{\ominus}(3)$$
$$= F\left(\frac{d\varphi^{\ominus}(1)}{dT}\right)_p - F\left(\frac{d\varphi^{\ominus}(3)}{dT}\right)_p$$
$$= [96\ 500\times(0.0020-0.0030)]\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$= -96.5\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + T\Delta_r S_m^{\ominus}$$
$$= (-60.8-298\times 96.5\times 10^{-3})\,kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= -89.6\,kJ\cdot mol^{-1}$$

例题 7-10 试设计一个电池，使其中进行下述反应：



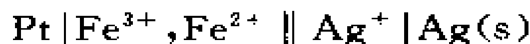
$$Fe^{2+}(a_1)+Ag^{+}(a_3) \rightleftharpoons Ag(s)+Fe^{3+}(a_2)$$

(1) 写出电池表示式；

(2) 计算 25℃时，上述电池反应的 $K^{\ominus}$；

(3) 若将过量的银粉加到浓度为 $0.05mol\cdot kg^{-1}$的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，求反应达平衡后 Ag^{+} 的浓度为多少？（设活度系数均为 1）。已知 $\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}|Fe^{2+})=0.771V$，$\varphi^{\ominus}(Ag|Ag^{+})=0.7991V$。

解 (1)电池反应中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，Ag^{+} 还原成 Ag(s)，故设计电池为：



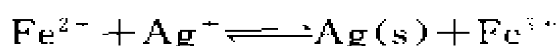
$$Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}\|Ag^{+}|Ag(s)$$

(2) 根据 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus} = -nFE^{\ominus}$

$$= -nF(\varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus})$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{nFE^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{96\ 500\times(0.7991-0.771)}{8.314\times 298}\right)$$
$$= 2.988$$

(3) 设平衡时 Ag^{+} 的浓度为 $x\ mol\cdot kg^{-1}$（活度系数为 1）：



$$Fe^{2+} + Ag^{+} \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}$$

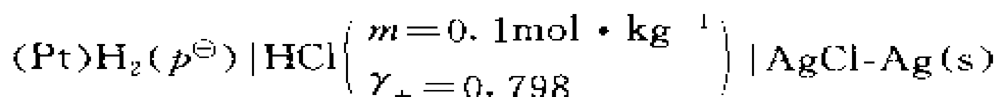
平衡时：　　x　　x　　　　$0.05-x$（银粉过量）

$$K^{\ominus} = \frac{(0.05-x)/m^{\ominus}}{(x/m^{\ominus})^2} = 2.988$$

解得

$$x = 0.0442$$

例题 7-11　在 25℃时，电池：



$$(Pt)H_2(p^{\ominus})|HCl\begin{pmatrix} m=0.1mol\cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm}=0.798 \end{pmatrix}|AgCl\text{-}Ag(s)$$

的电动势 $E=0.3522V$。试求：

（1）反应 $H_2(g)+2AgCl(s)=2Ag(s)+2HCl(0.1mol\cdot kg^{-1})$的 $K^{\ominus}$；

（2）金属银在 $\gamma_{\pm}=0.809$ 的 $1mol\cdot kg^{-1}HCl$ 中所能产生的 H_2 的平衡分压力。（《物理化学简明教程》第七章习题 42）

解　（1）反应 $H_2(g)+2AgCl(s)=2Ag(s)+2HCl(0.1mol\cdot kg^{-1})$，其中纯固体 Ag，AgCl 的活度为 1，$a(H_2)=p^{\ominus}/p^{\ominus}=1$，所以：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln a^2(HCl)$$

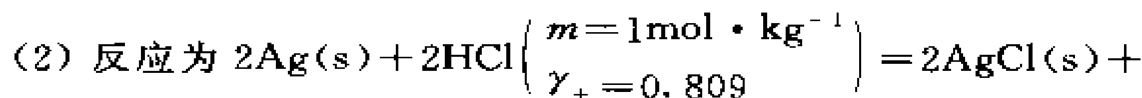
$$= E^{\ominus} - \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m_{\pm}/m^{\ominus})$$

$$E^{\ominus} = \left[0.3522 + \frac{2\times 8.314\times 298.2}{96\ 500}\ln(0.798\times 0.1)\right]V$$

$$= 0.2224V$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{2FE^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2\times 96\ 500\times 0.2224}{8.314\times 298.2}\right)$$

$$= 3.304\times 10^{7}$$



（2）反应为 $2Ag(s)+2HCl\begin{pmatrix} m=1mol\cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm}=0.809 \end{pmatrix}=2AgCl(s)+H_2(g)$，纯固体的活度仍为 1，$a(H_2)=p/p^{\ominus}$。

$$1/K^\ominus=\frac{a(H_2)}{a^2(HCl)}=\frac{p(H_2)/p^\ominus}{(\gamma_\pm m_\pm/m^\ominus)^4}$$

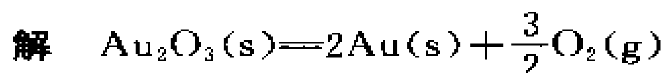
$$\begin{aligned}p(H_2)&=(\gamma_\pm m_\pm/m^\ominus)^4 p^\ominus/K^\ominus\\&=[(0.809\times1)^4\times10^5/3.304\times10^7]\text{Pa}\\&=1.30\times10^{-3}\text{Pa}\end{aligned}$$

例题 7-12 已知 298K 时下述电池的电动势为 1.362V，



$$(Pt)H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(aq)|Au_2O_3-Au(s)$$

又知 $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus=-228.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，该温度下水的饱和蒸汽压为 3167Pa，求在 298K 时氧气的逸度为多少才能使 Au_2O_3 与 Au 呈平衡？

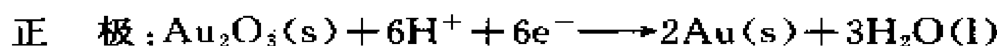


解 $Au_2O_3(s)=2Au(s)+\frac{3}{2}O_2(g)$

要求氧气的逸度首先要求出上述反应的 $K^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$，即要求出 $\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3)$，这先要求出电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。



负　极：$3H_2(p^\ominus)-6e^-\longrightarrow 6H^+$



正　极：$Au_2O_3(s)+6H^++6e^-\longrightarrow 2Au(s)+3H_2O(l)$



电池反应：$Au_2O_3(s)+3H_2(p^\ominus)=2Au(s)+3H_2O(l)$ (1)



$H_2O(l,3167Pa)=H_2O(g,3167Pa)$，$\Delta_r G_m^\ominus=0$ (2)



$H_2O(g,3167Pa)=H_2O(g,p^\ominus)$ (3)

(1)+(2)+3(3)=(4)：



$Au_2O_3(s)+3H_2(p^\ominus)=2Au(s)+3H_2O(g,p^\ominus)$ (4)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(4)&=\Delta_r G_m^\ominus(1)+3\Delta_r G_m^\ominus(3)=-nFE^\ominus+3RT\ln\frac{p^\ominus}{p}\\&=\left(-6\times96\ 500\times1.362+3\times8.314\times 298.2\ln\frac{10^5}{3167}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$= -762.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Au}_2\text{O}_3) = 3\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_r G_m^\ominus(4)$$
$$= 77.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 $Au_2O_3(s)$的分解平衡的 $\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(\text{Au}_2\text{O}_3)$

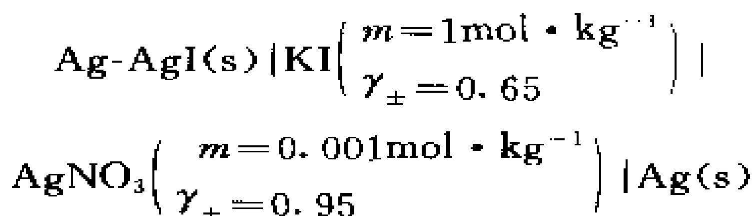
$$= -77.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

$$K^\ominus = (f(\text{O}_2)/p^\ominus)^{\frac{3}{2}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{77.04 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 3.194 \times 10^{13}$$

$$f(\text{O}_2) = (K^\ominus)^{\frac{2}{3}} p^\ominus = 1.02 \times 10^{14}\text{Pa}$$

例题 7-13 在 25℃时,电池:



$$\text{Ag-AgI(s)}|\text{KI}\begin{pmatrix} m = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \gamma_\pm = 0.65 \end{pmatrix}\Big|\Big|$$
$$\text{AgNO}_3\begin{pmatrix} m = 0.001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \gamma_\pm = 0.95 \end{pmatrix}\Big|\text{Ag(s)}$$

的电动势 $E = 0.720\text{V}$。试求:(1)AgI 的 $K_{sp}^\ominus$;(2)AgI 在纯水中的溶解度;(3)AgI 在 $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$KI 溶液中的溶解度。(《物理化学简明教程》第七章习题 47)

解 负极:$\text{Ag(s)} + \text{I}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{AgI(s)}$

正极:$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$

电池反应:$\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI(s)}$

$$(1)\ E = E^\ominus + \frac{RT}{F}\ln[a(\text{Ag}^+)a(\text{I}^-)]$$

$$E^\ominus = E - \frac{RT}{F}\ln[\gamma(\text{Ag}^+)m(\text{Ag}^+)\gamma(\text{I}^-)m(\text{I}^-)]$$

假设单独离子的活度系数可用 $\gamma_\pm$ 代替,则:

$$E^{\ominus}=[0.720-0.02568\ln(0.95\times0.001\times0.65\times1)]\text{V}$$
$$=0.910\text{V}$$
$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{FE^{\ominus}}{RT}\right)=\frac{1}{a(\text{Ag}^+)a(\text{I}^-)}\approx\frac{1}{K_{\text{sp}}^{\ominus}}$$

所以

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}=\exp\left(\frac{-FE^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(\frac{-96\ 500\times0.910}{8.314\times298}\right)$$
$$=4.05\times10^{-16}$$

(2) 在纯水中，Ag^+ 和 I^- 浓度很小且相同，设 $\gamma_{\pm}=1$。

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}=\gamma_{\pm}^2\approx(m_{\pm}/m^{\ominus})^2=4.05\times10^{-16}$$

溶解度：

$$m=m_{\pm}=(K_{\text{sp}})^{\frac{1}{2}}m^{\ominus}=2.01\times10^{-8}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(3) 在 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ KI 溶液中($\gamma_{\pm}=0.65$)，设溶解度为 m。

$$m(\text{Ag}^+)=m;m(\text{I}^-)=(1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}+m(\text{Ag}^+))\approx1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$K_{\text{sp}}^{\ominus}=[\gamma(\text{Ag}^+)m(\text{Ag}^+)/m^{\ominus}][\gamma(\text{I}^-)m(\text{I}^-)/m^{\ominus}]$$
$$\approx\gamma_{\pm}^2m/m^{\ominus}=4.05\times10^{-16}$$
$$m=(4.05\times10^{-16}/0.65^2)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=9.59\times10^{-16}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

从计算可见，AgI 在 KI 溶液中，由于同离子效应，溶解度大大降低(见例题 7-6)。若 AgI 在 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 KNO_3 溶液中，由于盐的存在，改变了溶液的离子强度，致使活度系数改变，影响了 AgI 的溶解度，称为盐效应。盐效应会使溶解度增加。

例题 7-14 一个可逆电动势为 1.07V 的原电池，在恒温槽中恒温在 20℃，当将此电池短路时，有 1000C 电量通过。假定此电池中发生的化学反应与可逆放电时的化学反应相同，试求以此电池和恒温槽为系统的总熵的增加。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变化，尚须何种数据？(《物理化学简明教程》第七章思考题 10)

解 电池短路即直接发生化学反应，不作电功，$W'=0$ 等温等压下，$Q_p=\Delta_rH$，恒温槽热量得失为$-Q_p$。所以：

$$\Delta S(\text{槽}) = -\frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T}$$

$$\Delta S(\text{电池}) = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{T} = \frac{\Delta_r H + W'_r}{T}$$

以电池和恒温槽为系统：

$$\Delta S = \Delta S(\text{槽}) + \Delta S(\text{电池}) = \frac{W'_r}{T}$$

$$= \left(\frac{1000 \times 1.07}{293}\right) \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 3.65 \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

其中电池反应的$(\Delta G)_{T,p} = -W'_r = -qE$，$q$ 为通过电池的电量，E 为电池电动势。

若要分别求恒温槽和电池的熵变，则还需电池反应的焓变 $\Delta_r H$ 或电池的温度系数$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$值，方可进行计算。

例题 7-15 在 25℃时，电池 $\mathrm{Zn|ZnSO_4}\left(\begin{matrix} m=0.01\mathrm{mol \cdot kg^{-1}} \\ \gamma_{\pm}=0.38 \end{matrix}\right)\mathrm{|PbSO_4\text{-}Pb(s)}$的电动势 $E=0.5477\mathrm{V}$。(1)已知 $\varphi^{\ominus}(\mathrm{Zn^{2+}|Zn}) = -0.763\mathrm{V}$，求 $\varphi^{\ominus}(\mathrm{PbSO_4|Pb})$；(2) 已知 25℃时 $\mathrm{PbSO_4}$ 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.58\times10^{-8}$，求 $\varphi^{\ominus}(\mathrm{Pb^{2+}|Pb})$；(3) 当 $\mathrm{ZnSO_4}$ 的 $m=0.050\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时，$E=0.5230\mathrm{V}$，求此浓度下 $\mathrm{ZnSO_4}$ 的 $\gamma_{\pm}$。(《物理化学简明教程》第七章习题 48)

解 负极：$\mathrm{Zn(s) - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}}(m_+)$

正极：$\mathrm{PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}}(m_-)$

电池反应：$\mathrm{Zn(s) + PbSO_4(s) = ZnSO_4}(m) + \mathrm{Pb(s)}$

(1) $$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln a(\mathrm{ZnSO_4})$$

$$= E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln a_{\pm} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_{\pm} m/m^{\ominus})$$

$$E^{\ominus}=\left[0.5477+\frac{8.314\times298}{96\ 500}\ln(0.38\times0.01)\right]\mathrm{V}$$

$$=\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)-\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=0.4046\mathrm{V}$$

$$\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)=(0.4046-0.763)\mathrm{V}=-0.358\mathrm{V}$$

(2) 对于 $PbSO_4$ 电极，其电极反应为：



$$Pb^{2+}+2e \longrightarrow Pb(s),\Delta_r G^{\ominus}_{m,1}=-2F\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}|Pb)$$



$$+)\ PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}+SO_4^{2-}\quad ,\Delta_r G^{\ominus}_{m,2}=-RT\ln K^{\ominus}_{sp}$$



$$PbSO_4(s)+2e^- \longrightarrow Pb(s)+SO_4^{2-},\Delta_r G^{\ominus}_m=-2F\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)$$

$$\Delta_r G^{\ominus}_m=\Delta_r G^{\ominus}_{m,1}+\Delta_r G^{\ominus}_{m,2}=-2F\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)$$

$$=-2F\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}|Pb)-RT\ln K^{\ominus}_{sp}$$

$$\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)=\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}|Pb)+\frac{RT}{2F}\ln K^{\ominus}_{sp}$$

$$\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}|Pb)=[-0.358-(-0.231)]\mathrm{V}=-0.127\mathrm{V}$$

(3) $E^{\ominus}=0.4046\mathrm{V}$，$E=0.5230\mathrm{V}$，$m=0.050\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 代入下式：

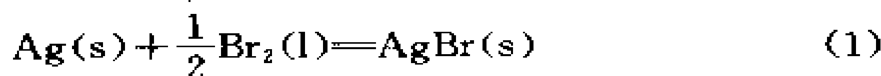
$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})^2$$

$$=E^{\ominus}-0.025\ 68\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})$$

$$\gamma_{\pm}=0.200$$

例题 7-16 25℃时，电池 Ag-AgCl(s)|KBr(m)|Br_2(l)(Pt) 的 $E=0.9940\mathrm{V}$，溴在溴化钾溶液上的平衡蒸汽压为 $2.126\times10^4\mathrm{Pa}$，已知 $\varphi^{\ominus}(AgBr|Ag)=0.071\mathrm{V}$，求电极(Pt)$Br_2(p^{\ominus})|Br^-$ 的 $\varphi^{\ominus}$。(《物理化学简明教程》第七章习题 51)

解 电池反应为：



$$Ag(s)+\frac{1}{2}Br_2(l)=AgBr(s) \qquad (1)$$

由电池反应式可见，参加反应的物质均处于纯态，故活度为1，所以 $E^{\ominus}(1)=E=0.9940\text{V}$。

解法一 $E^{\ominus}(1)=\varphi^{\ominus}(Br_2(l)|Br^-)-\varphi^{\ominus}(AgBr|Ag)$

$$=0.9940\text{V}$$

$$\varphi^{\ominus}(Br_2(l)|Br^-)=(0.9940+0.071)\text{V}=1.065\text{V}$$

若设计电池：$(Pt)Br_2(g)|KBr(m)|Br_2(l)(Pt)$

其电池反应为：



$$Br_2(l) = Br_2(g) \qquad (2)$$

此乃纯态溴的相变过程，其平衡蒸汽压为 $2.126\times10^4\text{Pa}$，故：

$$E^{\ominus}(2)=\varphi^{\ominus}(Br_2(l)|Br^-)-\varphi^{\ominus}(Br_2(g)|Br^-)$$

$$=\frac{RT}{nF}\ln K^{\ominus}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{p(Br_2)}{p^{\ominus}}$$

$$\varphi^{\ominus}(Br_2(g)|Br^-)=\varphi^{\ominus}(Br_2(l)|Br^-)-\frac{RT}{nF}\ln\frac{p(Br_2)}{p^{\ominus}}$$

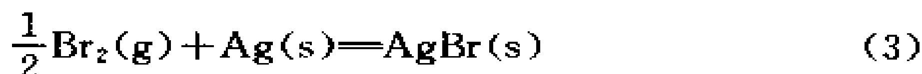
$$=\left(1.065-\frac{8.314\times298}{2\times96\ 500}\ln\frac{2.126\times10^4}{10^5}\right)\text{V}$$

$$=1.085\text{V}$$

解法二 已知下列热力学过程：



$$Br_2(l) = Br_2(g) \qquad (2)$$



$$\frac{1}{2}Br_2(g)+Ag(s) = AgBr(s) \qquad (3)$$

$(3)=(1)-\frac{1}{2}(2)$：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(3)=\Delta_r G_m^{\ominus}(1)-\frac{1}{2}\Delta_r G_m^{\ominus}(2)$$

$$E^{\ominus}(3)=E^{\ominus}(1)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{p(Br_2)}{p^{\ominus}}$$

$$E^{\ominus}(3)=1.014\text{V}$$

反应(3)所对应的电池为：



$$Ag\text{-}AgBr(s)|KBr(m)|Br_2(g)(Pt)$$

$$E^{\ominus}(3)=\varphi^{\ominus}(Br_2(g)|Br^-)-\varphi^{\ominus}(AgBr|Ag)$$

$$\varphi^{\ominus}(Br_2(g)|Br^-)=E^{\ominus}(3)+\varphi^{\ominus}(AgBr|Ag)$$

$$=(1.014+0.071)V=1.085V$$

例题 7-17 25℃时，某电解液中含 $Ag^+(a=0.05)$、$Fe^{2+}(a=0.01)$、$Cd^{2+}(a=0.1)$、$Ni^{2+}(a=0.1)$，pH＝3，已知 $\varphi^{\ominus}(Ag^+|Ag)=0.7994V$，$\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.4402V$，$\varphi^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)=-0.403V$，$\varphi^{\ominus}(Ni^{2+}|Ni)=-0.25V$；$H_2(g)$在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 上的析出过电势分别是 0.20、0.24、0.18 和 0.30V。问：(1)当外加电压从小逐渐增大，在阴极上将发生什么变化？(2)当阴极刚刚析出氢气时，电解液中各金属离子的活度分别为多少？

解 (1) 当外加电压加到一定值后，阴极上会发生还原反应，将有金属或氢气析出。析出次序视金属析出电势的高低而定。因此，首先要计算各金属析出电势。根据能斯特方程 $\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{nF}\ln a(M^{n+})$，各金属析出电势：

$$\varphi(Ag^+|Ag)=\left(0.7994+\frac{0.025\ 69}{1}\ln 0.05\right)V=0.7224V$$

$$\varphi(Fe^{2+}|Fe)=\left(-0.4402+\frac{0.025\ 69}{2}\ln 0.01\right)V=-0.4994V$$

$$\varphi(Cd^{2+}|Cd)=\left(-0.403+\frac{0.025\ 69}{2}\ln 0.1\right)V=-0.4326V$$

$$\varphi(Ni^{2+}|Ni)=\left(-0.25+\frac{0.025\ 69}{2}\ln 0.1\right)V=-0.2796V$$

$H_2(g)$可逆析出电势：

$$\varphi_r(H^+|H_2)=0+0.025\ 69\ln a(H^+)=-0.059\ 15pH$$

$$=-0.1775V$$

H_2 在 Ag(s)上析出电势：$\varphi(H^+|H_2)=\varphi_r(H^+|H_2)-\eta=-0.3775V$。同理，$H_2(g)$在 Ni、Fe、Cd 上的析出电势分别为

$-0.4175V$、$-0.3575V$ 和 $-0.4775V$。

随电解池外加电压逐步增大，阴极电势逐渐减小，金属或氢气按析出电势由高到低的次序分步析出。比较上述析出电势可知，阴极析出的次序为 Ag、Ni、$H_2(g)$，然后才可能是 Cd 和 Fe。Cd 和 Fe 是否能析出要看 $H_2(g)$ 析出时溶液的 pH 值是否会随之升高，假若氢气的析出实质上是电解水，则随氢气的析出，溶液的 pH 值保持不变，因此阴极电势亦不会继续下降，那末 Cd 和 Fe 在实际上就不可能有机会析出。

另一个值得注意的问题是：金属析出的过电势很小，可以忽略不计，但氢气析出的过电势一般是不可忽略的。上述电解液中 Ag 的析出电势最高，毫无疑问，Ag 首先析出。随后，H_2 必须以在 Ag 上的析出电势参加比较，因为随着 Ag 的析出，阴极表面已镀银，假若氢气可能析出，必然是在 Ag 上析出。这样比较不难发现，Ni 的电势高于氢气在银上的析出电势，所以 Ni 先于氢气析出。同理，再比较 Cd 的析出电势和氢气在 Ni 上的析出电势，断定氢气先析出。

(2) 当阴极刚析出氢气时，Cd 和 Fe 未曾析出，其活度不变。此时的阴极电势应为氢气在 Ni 上的起始析出电势，即：

$$\varphi(\text{阴})=-0.4175V$$

由于不同物质在阴极同时析出时，析出电势相同。因此，此时的阴极电势既是氢气的析出电势，也是 Ag 和 Ni 的析出电势。根据能斯特方程：

$$\varphi(Ag^+|Ag)=\varphi^{\ominus}(Ag^+|Ag)+0.025\ 69\ln a(Ag^+)=-0.4175V$$

$$\varphi(Ni^{2+}|Ni)=\varphi^{\ominus}(Ni^{2+}|Ni)+\frac{0.025\ 69}{2}\ln a(Ni^{2+})=-0.4175V$$

解得：

$$a(Ag^+)=2.67\times10^{-21},a(Ni^{2+})=2.17\times10^{-6}$$

例题 7-18 在某铁桶内盛 pH=3.0 的溶液，试讨论铁桶被腐

蚀的情况。已知 $\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.440V$，$\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O,H^+)=1.229V$。

解 一般以 $a(Fe^{2+})>10^{-6}$ 作为被腐蚀的标准，假设 $a(Fe^{2+})=10^{-6}$。

$$\varphi(Fe^{2+}|Fe)=\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)+\frac{RT}{2F}\ln a(Fe^{2+})$$

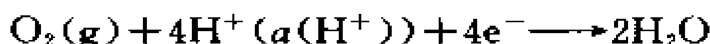
$$=-0.617V$$

$$\varphi(H^+|H_2)=\frac{RT}{F}\ln a(H^+)=-0.059\ 15pH$$

$$=-0.177V$$

考虑到 H_2 在 Fe 上的析出过电势为 0.18V，则氢气析出电势为 $-0.357V$，仍比 $\varphi(Fe^{2+}|Fe)$ 大。阳极反应中，放电电势较低的反应优先发生。故形成的原电池中 Fe 为阳极而氧化为 Fe^{2+}，铁被腐蚀，在阴极上将有 H_2 气析出(Fe 为“二重电极”)。

若有氧气存在，会发生如下反应：



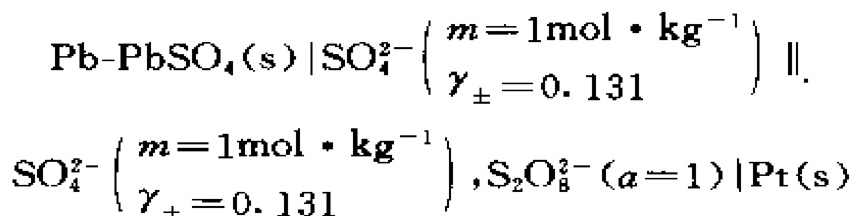
$$O_2(g)+4H^+(a(H^+))+4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

$$\varphi(O_2|H_2O,H^+)=\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O,H^+)+\frac{RT}{4F}\ln[a(O_2)a^4(H^+)]$$

$$=\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O,H^+)+\frac{RT}{4F}\ln a(O_2)-0.059\ 15pH$$

其中 $a(O_2)\approx 0.21p^{\ominus}/p^{\ominus}$，计算得 $\varphi(O_2|H_2O,H^+)=1.042V$。显然 $\varphi(O_2|H_2O,H^+)$ 比 $\varphi(H^+|H_2)$ 大，与 $\varphi(Fe^{2+}|Fe)$ 组成的电池的电动势也大，铁桶被腐蚀得更快。

例题 7-19 在 25℃时，有电池：

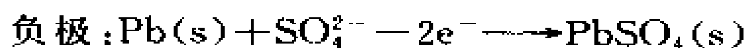


$$Pb\text{-}PbSO_4(s)|SO_4^{2-}\begin{pmatrix} m=1mol\cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm}=0.131 \end{pmatrix}\|$$

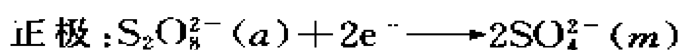
$$SO_4^{2-}\begin{pmatrix} m=1mol\cdot kg^{-1} \\ \gamma_{\pm}=0.131 \end{pmatrix},S_2O_8^{2-}(a=1)|Pt(s)$$

已知 $\varphi^{\ominus}(S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-})=2.05V$，$\varphi^{\ominus}(PbSO_4|Pb)=-0.351V$；Pb、$PbSO_4$、$S_2O_8^{2-}$、$SO_4^{2-}$ 的标准熵值分别为 64.89、147.28、146.44、17.15J·K^{-1}·mol^{-1}。试计算该温度下，电池以端电压 2.0V 不可逆放电时的热效应。（《物理化学简明教程》第七章思考题 9）

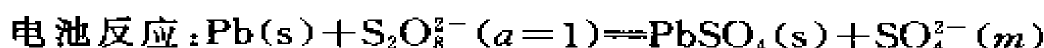
解 密闭系统中，若系统的始、终态相同，不管放电过程可逆与否，状态函数改变量是相等的，即 $\Delta U=Q_{ir}-W_{ir}=Q_r-W_r$，其中 W'_{ir} 可由题给条件算出。从上式看出，要求 Q_{ir}，必须知道系统的 ΔU，而 $\Delta U=Q_r-W'_r=T\Delta S+\Delta G$（不作体积功），因此首先须求出系统的 ΔS 和电池电动势 E。



负极：$Pb(s)+SO_4^{2-}-2e^-\longrightarrow PbSO_4(s)$



正极：$S_2O_8^{2-}(a)+2e^-\longrightarrow 2SO_4^{2-}(m)$



电池反应：$Pb(s)+S_2O_8^{2-}(a=1)=PbSO_4(s)+SO_4^{2-}(m)$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(SO_4^{2-})}{a(S_2O_8^{2-})}=(\varphi_+^{\ominus}-\varphi_-^{\ominus})-\frac{RT}{2F}\ln(m\gamma_\pm)$$

$$=\left[2.05+0.351-\frac{0.025\ 69}{2}\ln(1\times0.131)\right]V=2.427V$$

$$W'_r=-(\Delta_rG_m)_{T,p}=nFE=(2\times96500\times2.427)V$$

$$=4.684\times10^5J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rS_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(SO_4^{2-})+S_m^{\ominus}(PbSO_4)-S_m^{\ominus}(Pb)-S_m^{\ominus}(S_2O_8^{2-})$$

$$=(17.15+147.28-64.89-146.44)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$=-46.90J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$Q_r=T\Delta_rS_m^{\ominus}=-1.399\times10^4J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rU_m=Q_r-W'_r=-4.824\times10^5J\cdot mol^{-1}$$

$$W'_{ir}=nFE_{ir}=(2\times96\ 500\times2.0)J$$

$$=3.860\times10^5J\cdot mol^{-1}$$

$$Q_{ir}=\Delta U+W'_{ir}=-96.4kJ\cdot mol^{-1}$$

7.3 习题解答

习题 1—3 略。

习题 4 在 18℃时，用同一电导池测出 $0.01mol \cdot dm^{-3}$ KCl 和 $0.001mol \cdot dm^{-3}$ K_2SO_4 的电阻分别为 145.00Ω 和 712.2Ω。试求算：(1)电导池常数；(2)$0.001mol \cdot dm^{-3}$ K_2SO_4 溶液的摩尔电导率。

解 (1) $K_{cell} = \kappa/G = \kappa R = (0.122\ 05 \times 145.00)\,m^{-1} = 17.70m^{-1}$

(2) $\Lambda_m = \dfrac{\kappa}{c} = GK_{cell}/c = K_{cell}/(cR) = 0.024\ 85S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

习题 5 已知 18℃时 $0.020mol \cdot dm^{-3}$ KCl 的 $\kappa = 0.2397\ S \cdot m^{-1}$。在 18℃时，以某电导池分别充以 $0.020mol \cdot dm^{-3}$ KCl 和 $0.001\ 41mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCNS 酒精溶液时，测得的电阻分别为 15.946Ω 和 663.45Ω。试求算：(1)电导池常数；(2)该 NaCNS 溶液的摩尔电导率。

解 (1) $K_{cell} = \kappa(KCl)/G(KCl) = \kappa R = 3.822m^{-1}$

(2) $\Lambda_m = \kappa/c = GK_{cell}/c = K_{cell}/(Rc) = 4.091 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

习题 6 在 25℃时，一电导池充以 $0.01mol \cdot dm^{-3}$ KCl，测得电阻为 484.0Ω；在同一电导池中充以不同浓度的 NaCl，测得下表所列数据。(1)求算各浓度时 NaCl 的摩尔电导率；(2)以 Λ_m 对 $\sqrt{c}$ 作图，用外推法求出 Λ_m^∞。

$c/mol \cdot dm^{-3}$	0.0005	0.0010	0.0020	0.0050
R/Ω	10 910	5494	2772	1128.9

解 查得25℃时，0.01mol·dm $^{-3}$ KCl溶液电导率 $\kappa=0.1409\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$。

（1）由 $K_{cell}=\kappa/G=\kappa R=68.18\text{m}^{-1}$ 和 $\Lambda_m=\kappa/c=K_{cell}/(Rc)$ 计算得不同浓度时的 Λ_m 列于下表：

$\sqrt{c}/\text{mol}^{\frac{1}{2}}\cdot\text{dm}^{-\frac{3}{2}}$	0.022 36	0.031 62	0.044 72	0.070 71
$\Lambda_m/\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	0.012 50	0.012 41	0.012 30	0.012 08

（2）以 Λ_m 对 $\sqrt{c}$ 作图（本书中的图解法求斜率和截距，均用计算机处理），外推至 $c=0$，得 $\Lambda_m^\infty=0.012\ 69\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$。

习题7 在18℃时，已知 $Ba(OH)_2$、$BaCl_2$ 和 NH_4Cl 溶液无限稀释时的摩尔电导率分别为0.045 76、0.024 06和0.012 98S·m ^{2}·mol $^{-1}$，试求算该温度时 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的 Λ_m^∞。

解

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(Ba(OH)_2)+\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)-\frac{1}{2}\Lambda_m^\infty(BaCl_2)$$

$$=0.023\ 83\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题8 在25℃时，一电导池充以0.01mol·dm ^{3} KCl和0.1mol·dm $^{-3}$ $NH_3\cdot H_2O$ 溶液，测出的电阻分别为525Ω和2030Ω，试计算此时 $NH_3\cdot H_2O$ 的解离度。

解 查得该温度时，0.01mol·dm $^{-3}$ KCl溶液的 $\kappa=0.1409\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$，$\lambda_m^\infty(NH_4^+)=0.007\ 34\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$，$\lambda_m^\infty(OH^-)=0.0198\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$。

0.1mol·dm $^{-3}$ $NH_3\cdot H_2O$ 溶液：

$$\kappa(NH_3\cdot H_2O)=\kappa(KCl)\times\frac{525}{2030}=0.036\ 43\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)=\frac{\kappa(NH_3\cdot H_2O)}{c}=3.643\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{3.643\times10^{-4}}{0.027\ 14}=0.0134$$

习题 9 18℃时，0.05mol·dm^{-3}HAc 的电导率是 0.044S·m^{-1}。相同温度下，H^+和 Ac^-离子无限稀释摩尔电导率为 0.0310 和 0.0077S·m^2·mol^{-1}，试求 HAc 的解离常数。

解 $\Lambda_m^\infty(HAc)=\lambda_m^\infty(H^+)+\lambda_m^\infty(Ac^-)=0.0387S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$$\Lambda_m(HAc)=\kappa(HAc)/c=\left(\frac{0.044}{0.05\times10^3}\right)S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$
$$=8.80\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=0.022\ 74$$

$$K^\ominus=\frac{(c/c^\ominus)\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{0.05\times0.022\ 74^2}{1-0.022\ 74}=2.59\times10^{-5}$$

习题 10 在 18℃时，0.01mol·dm$^{-3}NH_3\cdot H_2O$ 的摩尔电导率为 9.62×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}，0.1mol·dm$^{-3}NH_3\cdot H_2O$ 的摩尔电导率为 3.09×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}。试求算该温度时 $NH_3\cdot H_2O$ 的解离常数以及 0.01 和 0.1mol·dm$^{-3}NH_3\cdot H_2O$ 的解离度。

解 相同温度时，不同浓度的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的 $K^\ominus$相同：

$$K^\ominus=\frac{(c_1/c^\ominus)\alpha_1^2}{1-\alpha_1}=\frac{(c_2/c^\ominus)\alpha_2^2}{1-\alpha_2}$$

整理成： $$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2}=\frac{c_1\alpha_1^2}{c_2\alpha_2^2} \qquad ①$$

又 $\alpha_1=\frac{\Lambda_{m,1}}{\Lambda_m^\infty}$，$\alpha_2=\frac{\Lambda_{m,2}}{\Lambda_m^\infty}$，所以：

$$\alpha_1/\alpha_2=\Lambda_{m,1}/\Lambda_{m,2}=3.113 \qquad ②$$

将②式代入①式，得：

$$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2}=\frac{c_1}{c_2}\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^2=0.1\times3.113^2=0.9692 \qquad ③$$

联立②、③式，解之得：

$$\alpha_1=0.0447,\alpha_2=0.0144,K^{\ominus}=2.09\times10^{-5}$$

习题 11 在 25℃时，0.0275mol·dm^{-3} H_2CO_3 的电导率为 3.86×10^{-3}S·m^{-1}。试求算 H_2CO_3 ═$H^+ + HCO_3^-$ 的解离常数。

解 查表得 25℃时，$\lambda_m^{\infty}(H^+)=3.4982\times10^{-2}$S·m^2·mol^{-1}，$\lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)=4.448\times10^{-3}$S·m^2·mol^{-1}。

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{\kappa}{c[\lambda_m^{\infty}(H^+)+\lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)]}=3.56\times10^{-3}$$

$$K^{\ominus}=\frac{(c/c^{\ominus})\alpha^2}{1-\alpha}=3.50\times10^{-7}$$

习题 12 见例题 7-2。

习题 13 在 25℃时，AgBr 的饱和水溶液的电导率减去纯水的电导率等于 1.174×10^{-5}S·m^{-1}，试求 AgBr 的溶解度。

解 查表 25℃时，$\lambda_m^{\infty}(Ag^+)=6.192\times10^{-3}$S·m^2·mol^{-1}，$\lambda_m^{\infty}(Br^-)=7.84\times10^{-3}$S·m^2·mol^{-1}。

$$c=\frac{\kappa}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{\kappa}{\lambda_m^{\infty}(Ag^+)+\lambda_m^{\infty}(Br^-)}=8.34\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=(187.9\times8.34\times10^{-7})\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}=1.57\times10^{-4}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

习题 14 在 25℃时，$SrSO_4$ 饱和水溶液及纯水的电导率分别为 1.482×10^{-2}及 1.5×10^{-4}S·m^{-1}，试求 $SrSO_4$ 的溶解度。

解 查表 $\lambda_m^{\infty}(Sr^{2+})=1.189\times10^{-2}$S·m^2·mol^{-1}，$\lambda_m^{\infty}(SO_4^{2-})=1.596\times10^{-2}$S·m^2·mol^{-1}。

$$c=\frac{\kappa}{\Lambda_m^{\infty}}=\frac{\kappa(\text{sln})-\kappa(H_2O)}{\lambda_m^{\infty}(Sr^{2+})+\lambda_m^{\infty}(SO_4^{2-})}=\left(\frac{1.467\times10^{-2}}{2.785\times10^{-2}}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=5.27\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=(183.62\times5.27\times10^{-4})\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=9.67\times10^{-2}\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

习题 15 见例题 7-3。

习题 16 计算下列溶液的离子平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$ 和离子平均活度 $a_{\pm}$。

电解质	$K_3Fe(CN)_6$	$CdCl_2$	H_2SO_4
m/mol·kg^{-1}	0.010	0.100	0.050
$\gamma_\pm$	0.571	0.219	0.397

解

物质	$(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$	$m_\pm=(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}m$/mol·kg^{-1}	$a_\pm=\gamma_\pm m_\pm/m^\ominus$
$K_3Fe(CN)_6$	$3^{3/4}=2.28$	0.0228	0.0130
$CdCl_2$	$2^{2/3}=1.59$	0.159	0.0348
H_2SO_4	$2^{2/3}=1.59$	0.0794	0.0315

习题 17 分别求算 $m=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时的 KNO_3、K_2SO_4 和 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液的离子强度。

解 KNO_3：$I=\frac{1}{2}\Sigma m_iz_i^2=\frac{1}{2}(1\times1+1\times1)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

K_2SO_4：$I=\frac{1}{2}(2\times1+1\times2^2)=3\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$K_4Fe(CN)_6$：$I=\frac{1}{2}(4\times1+1\times4^2)=10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

习题 18 应用德拜-休克尔极限公式，(1)计算 25℃时 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}CaCl_2$ 和 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}ZnSO_4$ 混合液中 Zn^{2+} 的活度系数。(2)计算 25℃时，$0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}K_3Fe(CN)_6$ 的离子平均活度系数。

解 (1) $I=\frac{1}{2}\Sigma m_iz_i^2=0.014\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，

$A=1.172\text{mol}^{-\frac{1}{2}}\cdot\text{kg}^{\frac{1}{2}}$

$\ln\gamma(Zn^{2+})=-Az^2\sqrt{I}=-1.172\times4\sqrt{0.014}$

$=-0.5547$

$\gamma(Zn^{2+})=0.574$

(2) $I=\frac{1}{2}\Sigma m_iz_i^2=0.006\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$\ln\gamma_{\pm} = -Az_{+}z_{-}\sqrt{I} = -0.2723$$

$$\gamma_{\pm} = 0.762$$

习题 19 见例题 7-6。

习题 20 25℃时，AgCl 的溶度积 $K_{sp}^{\ominus} = 1.71\times10^{-10}$，试求在饱和水溶液中，AgCl 的离子平均活度及离子平均活度系数各为多少？

解

$$K_{sp}^{\ominus} = (c/c^{\ominus})^2$$

$$c = 1.31\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

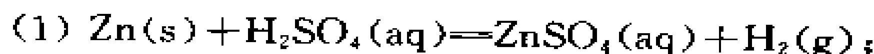
$$\ln\gamma_{\pm} = -1.172\sqrt{1.31\times10^{-5}} = -4.242$$

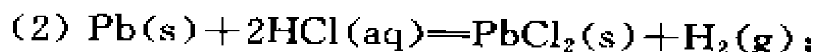
$$\gamma_{\pm} = 0.996$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}m_{\pm}/m^{\ominus} = 0.996\times1.31\times10^{-5} = 1.30\times10^{-5}$$

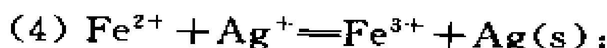
习题 21—22 略。

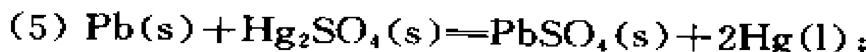
习题 23 试将下列化学反应设计成电池：

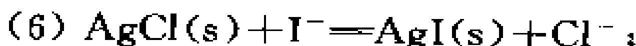

(1) $Zn(s) + H_2SO_4(aq) = ZnSO_4(aq) + H_2(g)$；

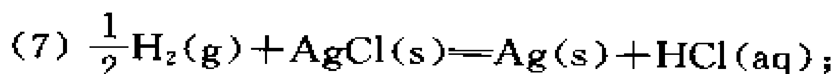

(2) $Pb(s) + 2HCl(aq) = PbCl_2(s) + H_2(g)$；

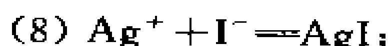

(3) $H_2(g) + I_2(s) = 2HI(aq)$；


(4) $Fe^{2+} + Ag^{+} = Fe^{3+} + Ag(s)$；

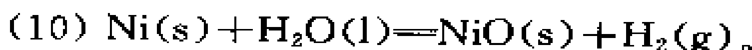

(5) $Pb(s) + Hg_2SO_4(s) = PbSO_4(s) + 2Hg(l)$；


(6) $AgCl(s) + I^{-} = AgI(s) + Cl^{-}$；


(7) $\frac{1}{2}H_2(g) + AgCl(s) = Ag(s) + HCl(aq)$；


(8) $Ag^{+} + I^{-} = AgI$；

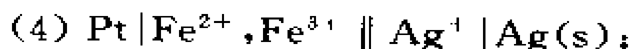

(9) $2Br^{-} + Cl_2(g) = Br_2(l) + 2Cl^{-}$；


(10) $Ni(s) + H_2O(l) = NiO(s) + H_2(g)$。


解 (1) $Zn(s)|ZnSO_4(aq)\|H_2SO_4(aq)|H_2(g,Pt)$；


(2) $Pb\text{-}PbCl_2(s)|HCl(aq)|H_2(g,Pt)$；


(3) $(Pt)H_2(g)|HI(aq)|I_2(s,Pt)$；

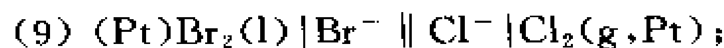

(4) $Pt|Fe^{2+},Fe^{3+}\|Ag^{+}|Ag(s)$；


(5) $Pb\text{-}PbSO_4(s)|H_2SO_4(m)|Hg_2SO_4\text{-}Hg(l)$;


(6) $Ag\text{-}AgI(s)|I^-\|Cl^-|AgCl\text{-}Ag(s)$;


(7) $(Pt)H_2(g)|HCl(aq)|AgCl\text{-}Ag(s)$;


(8) $Ag\text{-}AgI(s)|I^-\|Ag^+|Ag(s)$;


(9) $(Pt)Br_2(l)|Br^-\|Cl^-|Cl_2(g,Pt)$;


(10) $Ni\text{-}NiO(s)|OH^-|H_2(g,Pt)$。

习题 24 已知 25℃时，HgO(s)的 $\Delta_f G_m^\ominus=-58.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，电池$(Pt)H_2(p^\ominus)|KOH(aq)|HgO(s)\text{-}Hg(l)$的 $E^\ominus=0.926\text{V}$，水的离子积 $K_W^\ominus=10^{-14}$。求 OH^- 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$。

解 电池反应为：$H_2(g,p^\ominus)+HgO(s)=Hg(l)+H_2O$

$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l)-\Delta_f G_m^\ominus(HgO)=-nFE^\ominus$$

$$=(-2\times 96\ 500\times 0.926)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-178.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以

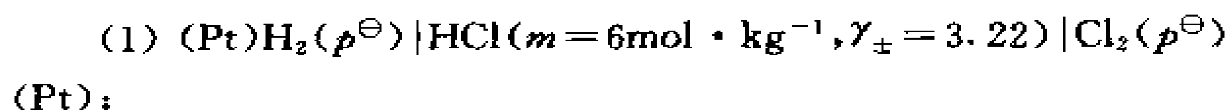
$$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O)=\Delta_r G_m^\ominus+\Delta_f G_m^\ominus(HgO)=-237.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

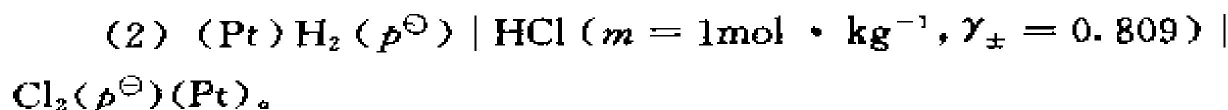
水的解离平衡 $H_2O(l)=H^++OH^-$

$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_f G_m^\ominus(OH^-)+\Delta_f G_m^\ominus(H^+)-\Delta_f G_m^\ominus(H_2O)=-RT\ln K_W^\ominus$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(OH^-)=\Delta_f G_m^\ominus(H_2O)-RT\ln K_W^\ominus=-157.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习题 25 计算 25℃时，下列两电池电动势之差：


(1) $(Pt)H_2(p^\ominus)|HCl(m=6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\gamma_\pm=3.22)|Cl_2(p^\ominus)(Pt)$;


(2) $(Pt)H_2(p^\ominus)|HCl(m=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\gamma_\pm=0.809)|Cl_2(p^\ominus)(Pt)$。

解 电池反应：$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(a)$

$$\Delta E=\left(E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln a_2\right)-\left(E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln a_1\right)$$

$$=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}=\frac{2RT}{F}\ln\frac{(\gamma_\pm m/m^\ominus)_1}{(\gamma_\pm m/m^\ominus)_2}$$

$$=\left(2\times0.025\ 69\ln\frac{3.22\times6}{0.809}\right)V=0.163V$$

习题 26 在 25℃时，电池 $Pb(Hg_x)|PbCl_2(m)|AgCl(s)$-$Ag(s)$在不同质量摩尔浓度 m 之下，电动势有下列表中的数值。试求此电池的标准电动势 $E^\ominus$。

$m/(10^{-3}mol\cdot kg^{-1})$	2.348	1.337	1.034	0.6197	0.2116
$E/(mV)$	567.7	587.0	596.0	614.3	653.7

解 电池反应：$Pb(s)+2AgCl(s)=PbCl_2(m)+2Ag(s)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln a(PbCl_2)=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln a_\pm^3$$

$$=E^\ominus-\frac{3RT}{2F}\ln\gamma_\pm-\frac{3RT}{2F}\ln(4^{\frac{1}{3}}m/m^\ominus)$$

整理为：

$$E^\ominus-\frac{3RT}{2F}\ln\gamma_\pm=E+\frac{3RT}{2F}\ln(4^{\frac{1}{3}}m/m^\ominus)$$

当 $m\to0$ 时，$\gamma_\pm\to1$，则：

$$E^\ominus=\lim_{m\to0}\left[E+\frac{3RT}{2F}\ln(4^{\frac{1}{3}}m/m^\ominus)\right]$$

以$\left[E+\frac{3RT}{2F}\ln(4^{\frac{1}{3}}m/m^\ominus)\right]$对 $\sqrt{m}$ 作图，所需数据见下表：

$\left[E+\frac{3RT}{2F}\ln(4^{\frac{1}{3}}m/m^\ominus)\right]/V$	0.3522	0.3498	0.3489	0.3475	0.3455
$\sqrt{m}/(10^{-2}mol^{\frac{1}{2}}\cdot kg^{-\frac{1}{2}})$	4.846	3.657	3.216	2.489	1.455

图略，将直线外推至 $m=0$，得 $E^\ominus=0.3426V$。

习题 27 在 25℃时，电池 $Zn|Zn^{2+}(a=0.0004)\|Cd^{2+}(a=0.2)|Cd$ 的标准电动势 $E^\ominus=0.360V$，试写出该电池的电极反应和电池反应，并计算其电动势 E 值。

解　负极：$Zn(s)-2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$

正极：$Cd^{2+}+2e^- \longrightarrow Cd(s)$

电池反应：$Zn(s)+Cd^{2+}=Zn^{2+}+Cd(s)$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(Zn^{2+})}{a(Cd^{2+})}=0.440V$$

习题 28　已知 25℃时，AgCl 的标准摩尔生成焓是 $-127.04 kJ \cdot mol^{-1}$，Ag、AgCl 和 $Cl_2(g)$ 的标准摩尔熵分别是 42.702、96.11 和 $222.95J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。试计算 25℃时对于电池：

$$(Pt)Cl_2(p^{\ominus})|HCl(0.1mol \cdot dm^{-3})|AgCl(s)\text{-}Ag(s)$$

(1)电池的电动势；(2)电池可逆放电时的热效应；(3)电池电动势的温度系数。

解　电池反应：$AgCl(s)=Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=-\Delta_f H_m^{\ominus}(AgCl)=127.04kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\frac{1}{2}S_m^{\ominus}(Cl_2)+S_m^{\ominus}(Ag)-S_m^{\ominus}(AgCl)=58.067J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=109.74kJ \cdot mol^{-1}$$

(1) $E=E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{F}=-1.137V \qquad (n=1)$

(2) $Q_r=T\Delta_r S_m^{\ominus}=(298\times 58.067)J \cdot mol^{-1}$

$=17.304kJ \cdot mol^{-1}$

(3) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{F}=6.02\times 10^{-4}V \cdot K^{-1}$

习题 29　见例题 7-7。

习题 30　见例题 7-19。

习题 31　已知 25℃时，下列两电池电动势：

(1) $Fe\text{-}FeO(s)|Ba(OH)_2(m=0.05mol \cdot kg^{-1})|HgO(s)\text{-}Hg(l)$，$E_1=937.0mV$；

(2) $(Pt)H_2(p^{\ominus})|Ba(OH)_2(m=0.05mol\cdot kg^{-1})|HgO(s)$-$Hg(l)$，$E_2=926.0mV$；

又知 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)=-2.372\times10^5 J\cdot mol^{-1}$，求 $FeO(s)$ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。

解 电池反应(1)：$Fe(s)+HgO(s)=FeO(s)+Hg(l)$

电池反应(2)：$H_2(p^{\ominus})+HgO(s)=Hg(l)+H_2O(l)$

(2)－(1)得：



$$H_2(p^{\ominus})+FeO(s)=Fe(s)+H_2O(l)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}(2)-\Delta_r G_m^{\ominus}(1)=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)-\Delta_f G_m^{\ominus}(FeO)$$

故
$$\Delta_f G_m^{\ominus}(FeO)=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)+\Delta_r G_m^{\ominus}(1)-\Delta_r G_m^{\ominus}(2)$$
$$=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)-2FE_1+2FE_2$$
$$=-2.392\times10^5 J\cdot mol^{-1}$$

习题 32 在 25℃附近，电池 Hg-$Hg_2Br_2(s)|Br^-|AgBr$-$Ag(s)$的电动势与温度的关系为 $E=[-68.04-0.312\times(t/℃-25)]mV$，试写出通电量 $2F$ 时，电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。

解 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-3.12\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$

$E=-0.06804V$

电池反应：$2Hg(l)+2AgBr(s)=Hg_2Br_2+2Ag(s)$ $(n=2)$

故
$$\Delta_r G_m=-2FE=1.313\times10^4 J\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r S_m=2F\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=-60.22J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m=-4.81\times10^3 J\cdot mol^{-1}$$

习题 33 电池 $(Pt)H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(0.01mol\cdot kg^{-1})|O_2(p^{\ominus})(Pt)$在 25℃时电动势 $E=1.228V$，已知液态水的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)=-2.861\times10^5 J\cdot mol^{-1}$。

(1) 计算此电池电动势的温度系数；

(2) 假定温度在 0～25℃之间，此反应的 $\Delta_r H_m$ 为常数，计算电池在 0℃时的电动势。

解 电池反应：$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(l)$ $(n=4)$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -562 kJ \cdot mol^{-1}$$

由 $\Delta_r H_m = -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]$，可得：

(1) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left[\frac{\Delta_r H_m}{nF} + E\right] = -8.54 V \cdot K^{-1}$

(2) 在 0～25℃之间，$\Delta_r H_m$ 为常数，即$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 为常数，故：

$$E(298K) - E(273K) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p (298K - 273K)$$

$$E(273K) = 1.25V$$

习题 34 电池(Pt)$H_2(p^\ominus)$|NaOH(aq)|$Bi_2O_3(s)$-Bi(s)在18℃时，$E = 384.6mV$，在(10～35)℃之间，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0.39 mV \cdot K^{-1}$。已知 18℃时液态水的 $\Delta_f H_m^\ominus(291K) = -2.859 \times 10^5 J \cdot mol^{-1}$，试求 $Bi_2O_3(s)$在 18℃时的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

解 电池反应：$3H_2(g) + Bi_2O_3(s) = 2Bi(s) + 3H_2O(l)$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus = 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(Bi_2O_3)$$

又 $$\Delta_r H_m = -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \quad (n=6)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(Bi_2O_3) = 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) + nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$= -5.69 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$$

习题 35 求算 25℃时，Ag-AgCl 电极在 AgCl 溶液中($m_1 = 10^{-5} mol \cdot kg^{-1}$)及在 NaCl 溶液中($m_2 = 0.01 mol \cdot kg^{-1}$，$\gamma_\pm = 0.889$)，电极电势之差为若干？

解 根据 $\varphi(AgCl|Ag) = \varphi^\ominus(AgCl|Ag) - \frac{RT}{F}\ln a(Cl^-)$

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2(Cl^-)}{a_1(Cl^-)}$$

$$= \left(\frac{RT}{F}\ln\frac{0.01 \times 0.889}{10^{-5} \times 1}\right)V = 0.174V$$

习题 36 25℃时，实验测得电池$(Pt)H_2(p^\ominus)|HCl(m)|AgCl\text{-}Ag(s)$的电动势$E=0.4658V$，$m=0.00992mol\cdot kg^{-1}$，$\gamma_\pm=0.8930$。试求Ag-AgCl电极的标准电极电势$\varphi^\ominus$。

解 $E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln a(HCl)$

$$=\varphi^\ominus(AgCl|Ag)-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_\pm m/m^\ominus)$$

$$\varphi^\ominus(AgCl|Ag)=E+\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_\pm m/m^\ominus)=0.2230V$$

习题 37 25℃时，已知电极$Fe|Fe^{2+}$和$Pt|Fe^{2+},Fe^{3+}$的标准电极电势分别为$-0.440V$和$0.771V$，试求算电极$Fe|Fe^{3+}$的标准电极电势。

解 (1)$Fe|Fe^{2+}$电极反应：$Fe^{2+}+2e^-\longrightarrow Fe$，$\Delta G_1^\ominus=-2F\varphi_1^\ominus$

(2)$Pt|Fe^{2+},Fe^{3+}$：$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+}$，$\Delta G_2^\ominus=-F\varphi_2^\ominus$

(3)$Fe|Fe^{3+}$：$Fe^{3+}+3e^-\longrightarrow Fe$，$\Delta G_3^\ominus=-3F\varphi_3^\ominus$

(1)+(2)=(3)：$\Delta G_3^\ominus=\Delta G_1^\ominus+\Delta G_2^\ominus$

即

$$3\varphi_3^\ominus=2\varphi_1^\ominus+\varphi_2^\ominus$$

$$\varphi^\ominus(Fe^{3+}|Fe)=\frac{1}{3}[2\times\varphi^\ominus(Fe^{2+}|Fe)+\varphi^\ominus(Pt|Fe^{2+},Fe^{3+})]$$

$$=-0.0363V$$

习题 38 见例题 7-8。

习题 39 下表列出25℃时电池：



$$(Pt)H_2(p^\ominus)|HBr(m)|AgBr\text{-}Ag(s)$$

的电动势测定数据，试用外推法求出$\varphi^\ominus(AgBr|Ag)$。

$m/(10^{-4}mol\cdot kg^{-1})$	4.042	8.444	13.55	18.50	23.96	37.19
E/V	0.4738	0.4364	0.4124	0.3967	0.3838	0.3617

解 电池反应：$\frac{1}{2}H_2(g)+AgBr(s)=HBr(m)+Ag(s)$

$$E=\varphi^{\ominus}(\mathrm{AgBr})-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})$$

$$\varphi^{\ominus}-\frac{2RT}{F}\ln\gamma_{\pm}=E+\frac{2RT}{F}\ln(m/m^{\ominus})$$

以 $E+\frac{2RT}{F}\ln(m/m^{\ominus})$ 对 $\sqrt{m}$ 作图，所需数据如下：

$\left[E+\frac{2RT}{F}\ln(m/m^{\ominus})\right]/\mathrm{V}$	0.07338	0.07373	0.07397	0.07422	0.07458	0.0750
$\sqrt{m}/(10^{-2}\mathrm{mol}^{\frac{1}{2}}\cdot\mathrm{kg}^{-\frac{1}{2}})$	2.010	2.906	3.681	4.301	4.895	6.098

图略，外推至 $m=0,\gamma_{\pm}=1,\varphi^{\ominus}=0.0712\mathrm{V}$。

习题 40 试计算下列电池在 25℃时的电动势。

(1) $(\mathrm{Pt})H_2(p^{\ominus})\,|\,H_2SO_4\begin{pmatrix}m=0.05\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}\\ \gamma_{\pm}=0.340\end{pmatrix}\,|\,Hg_2SO_4\text{-}Hg(l)$；

(2) $(\mathrm{Pt})H_2(0.1p^{\ominus})\,|\,HCl\begin{pmatrix}m=0.001\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}\\ \gamma_{\pm}=0.9\end{pmatrix}\,|\,Cl_2(0.2p^{\ominus})(\mathrm{Pt})$；

(3) $(\mathrm{Pt})H_2(0.5p^{\ominus})\,|\,H_2SO_4(m=0.01\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1})\,|\,O_2(0.1p^{\ominus})(\mathrm{Pt})$；

(4) $Ag\text{-}AgBr(s)\,|\,Br^-(a=0.1)\,\|\,Cl^-(a=0.01)\,|\,AgCl\text{-}Ag(s)$；

(5) 饱和甘汞电极 $\|\,Fe^{2+}(a=0.1),Fe^{3+}(a=0.1)\,|\,Pt$；

(6) $Zn\,|\,Zn^{2+}(a=0.01)\,\|\,Fe^{2+}(a=0.001),Fe^{3+}(a=0.1)\,|\,Pt$；

(7) $(\mathrm{Pt})H_2(1.5p^{\ominus})\,|\,HCl(m=0.1\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1})\,|\,H_2(0.5p^{\ominus})(\mathrm{Pt})$；

(8) $Pb\text{-}PbSO_4(s)\,|\,CdSO_4\begin{pmatrix}m=0.2\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}\\ \gamma_{\pm}=0.11\end{pmatrix}\,\|\,CdSO_4\begin{pmatrix}m=0.02\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}\\ \gamma_{\pm}=0.32\end{pmatrix}\,|\,PbSO_4\text{-}Pb$；

(9) $(Pt)H_2(p^{\ominus})|HCl(a_{\pm}=0.01)|AgCl\text{-}Ag\text{-}Ag\text{-}AgCl|HCl(a_{\pm}=0.10)|H_2(p^{\ominus})(Pt)$。

解 由数据表查出各电极在 25℃时的 $\varphi^{\ominus}$ 值。

(1) 电池反应：$H_2(p^{\ominus})+Hg_2SO_4(s)=Hg(l)+H_2SO_4(a)$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln[4(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})^3]$$

$$=\left[0.615-\frac{0.025\ 69}{2}\ln(4\times0.340^3\times0.05^3)\right]V=0.754V$$

(2) 电池反应：$H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(a)$

$$E=E^{\ominus}-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})+\frac{RT}{2F}\ln\left[\left(\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p(Cl_2)}{p^{\ominus}}\right)\right]$$

$$=(1.360+0.3594-0.0501)V=1.67V$$

(3) 电池反应：$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$

$$E=(\varphi_{+}^{\ominus}-\varphi_{-}^{\ominus})+\frac{RT}{2F}\ln\left[\left(\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

$$=(1.229-0-0.024)V=1.21V$$

(4) 电池反应：$AgCl(s)+Br^-(a_1)=AgBr(s)+Cl^-(a_2)$

$$E=(\varphi_{+}^{\ominus}-\varphi_{-}^{\ominus})-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

$$=[(0.2224-0.0711)+0.0591]V=0.210V$$

(5) 电极反应：$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+}$

$$E=\varphi_{+}^{\ominus}-\varphi^{\ominus}(SCE)-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(Fe^{2+})}{a(Fe^{3+})}$$

$$=(0.771-0.2444-0)V=0.527V$$

(6) 电池反应：$Zn(s)+2Fe^{3+}=Zn^{2+}+2Fe^{2+}$

$$E=(\varphi_{+}^{\ominus}-\varphi_{-}^{\ominus})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2(Fe^{2+})a(Zn^{2+})}{a^2(Fe^{3+})}$$

$$=[(0.771-0.763)+0.177]V=1.71V$$

(7) 电池反应：$H_2(1.5p^{\ominus})=H_2(0.5p^{\ominus})$

$$E=\frac{RT}{2F}\ln\frac{1.5}{0.5}=0.014\text{V}$$

(8) 电池反应：$SO_4^{2-}(a_1)$═$SO_4^{2-}(a_2)$

$$E=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}=\frac{RT}{2F}\ln\frac{(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})_1}{(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})_2}=0.0159\text{V}$$

(9) 电池反应：HCl(a_2)═HCl(a_1)

$$E=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}=\frac{2RT}{F}\ln\frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}=0.118\text{V}$$

习题 41 试求 25℃时欲从纯水中置换出 H_2(g)，金属的电极电势需要多大数值？从表 7.6 看，有哪些金属可能从纯水中置换出氢气？

解 $\varphi(H_2)=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln a(H^+)=\frac{RT}{F}\ln a(H^+)$

纯水中 $a(H^+)=10^{-7}$，则 $\varphi(H_2)=-0.414\text{V}$。

凡 $\varphi^{\ominus}$比-0.414V 低的金属有可能从纯水中置换出 H_2(g)。

习题 42 见例题 7-11。

习题 43 在 18℃时，电池(Pt)$H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(aq)|O_2(p^{\ominus})$(Pt)的电动势 $E=1.229$V。试求：

(1) 反应 $2H_2+O_2$═$2H_2O$(l)在 18℃时的标准平衡常数；

(2) 反应 $2H_2+O_2$═$2H_2O$(g)在 18℃时的标准平衡常数，已知水在 18℃时蒸汽压为 2064Pa；

(3) 18℃时，饱和水蒸气解离成 H_2 和 O_2 的解离度。

解 电池反应 $2H_2(g)+O_2(g)$═$2H_2O(l)$ $(n=4)$ ①

(1) $E^{\ominus}=E=1.229$V

$$K^{\ominus}(1)=\exp\left(\frac{nFE^{\ominus}}{RT}\right)=1.44\times10^{85}$$

(2) $2H_2O(l)$═$2H_2O(g,p)$ ②

$$K^{\ominus}(2)=\left(\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}\right)^2=\left(\frac{2064}{10^5}\right)^2=4.26\times10^{-4}$$

①+②=③：



$$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g) \quad ③$$

$$K^{\ominus}(3)=K^{\ominus}(1)K^{\ominus}(2)=1.44\times10^{85}\times4.26\times10^{-4}=6.13\times10^{81}$$

(3) 水蒸气解离反应：$2H_2O(g)=2H_2(g)+O_2(g)$

平衡时：$2(1-\alpha) \qquad 2\alpha \qquad \alpha$

$$K^{\ominus\prime}=\frac{1}{K^{\ominus}(3)}=\frac{\alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)\approx\frac{\alpha^3}{2}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)=1.63\times10^{-82}$$

$$\alpha=2.51\times10^{-27}$$

习题 44 试求反应 $2Hg+2Fe^{3+}=Hg_2^{2+}+2Fe^{2+}$ 在 25℃时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$，所需 $\varphi^{\ominus}$数据自己查表。

解 设计电池：$Hg(l)|Hg_2^{2+}\|Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt$

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(Pt|Fe^{2+},Fe^{3+})-\varphi^{\ominus}(Hg|Hg_2^{2+})$$

$$=(0.771-0.788)V=-0.017V$$

$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{2FE^{\ominus}}{RT}\right)=0.266$$

习题 45 (1)将反应 $H_2(p^{\ominus})+I_2(s)=2HI(a_{\pm}=1)$设计成电池；(2)求此电池的 $E^{\ominus}$及电池反应 25℃时的 $K^{\ominus}$；(3)若反应写成 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}I_2(s)=HI(a_{\pm}=1)$，电池的 $E^{\ominus}$及反应的 $K^{\ominus}$之值与(2)相同否？为什么？

解 (1)设计电池：$(Pt)H_2(p^{\ominus})|HI(a_{\pm}=1)|I_2(s)(Pt)$

(2) 查得 25℃时，$\varphi^{\ominus}(I_2|I^-)=0.5362V$

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(I_2|I^-)-\varphi^{\ominus}(H_2|H^+)=0.5362V$$

$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{2FE^{\ominus}}{RT}\right)=1.38\times10^{18}$$

(3) $E^{\ominus}$相同，$K^{\ominus}(2)=[K^{\ominus}(1)]^{\frac{1}{2}}$。$E^{\ominus}$和 $E(=\varphi_+-\varphi_-)$与电极上发生反应的物质的量无关，而 $\Delta_rG_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$的值与电池反应方程式写法有关。

习题 46 电池 $Zn\text{-}ZnO(s)|NaOH(0.02mol\cdot kg^{-1})|H_2(p^{\ominus})(Pt)$在 25℃时 $E=0.420V$，已知液态水的标准生成自由能 $\Delta_fG_m^{\ominus}$

$=-2.372\times10^5 \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，求固体 ZnO 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。

解 电池反应：$Zn(s)+H_2O(l)=ZnO(s)+H_2(p^{\ominus})$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-2FE^{\ominus}=-2FE=\Delta_f G_m^{\ominus}(ZnO)-\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(ZnO)=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)-2FE=-3.183\times10^5 \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

习题 47 见例题 7-13。

习题 48 见例题 7-15。

习题 49 25℃时，电池 $Ce(Hg_x)|Ce_2(SO_4)_3(m=0.017\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|Hg_2SO_4(s)\text{-}Hg(l)$ 的 $E=2.1648\mathrm{V}$，$E^{\ominus}=2.0525\mathrm{V}$。试写出电池反应并求算该浓度下的 $Ce_2(SO_4)_3$ 的平均活度系数。

解 电池反应：$2Ce(Hg_x)+3Hg_2SO_4(s)=6Hg(l)+Ce_2(SO_4)_3(aq)$ 设 $a(Ce)=1$，则：

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{6F}\ln a(Ce_2(SO_4)_3)=E^{\ominus}-\frac{5RT}{6F}\ln a_{\pm}$$

$$\left[\frac{5}{6}\times0.025\ 69\ln(\gamma_{\pm}m_{\pm}/m^{\ominus})\right]\mathrm{V}=(2.1648-2.0525)\mathrm{V}$$

解得：

$$a_{\pm}=5.260\times10^{-3}=\gamma_{\pm}(108)^{\frac{1}{5}}m/m^{\ominus}$$

$$\gamma_{\pm}=0.122$$

习题 50 25℃时，电池 $(Pt)H_2(p^{\ominus})|NaOH(m)|HgO(s)\text{-}Hg(l)$ 的 $E=0.9255\mathrm{V}$，已知 $\varphi^{\ominus}(HgO)=0.0976\mathrm{V}$，试求水的离子积。

解 电池反应：$H_2(p^{\ominus})+HgO(s)=Hg(l)+H_2O(l)$

$$E=E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(HgO)-\varphi^{\ominus}(H_2|OH^-)$$

$$\varphi^{\ominus}(H_2|OH^-)=\varphi^{\ominus}(H_2|H^+)+\frac{RT}{F}\ln K_w^{\ominus}$$

所以

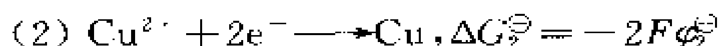
$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(HgO)-\frac{RT}{F}\ln K_w^{\ominus}$$

$$K_w^{\ominus}=\exp\left[\frac{F(\varphi^{\ominus}(HgO)-E)}{RT}\right]=1.01\times10^{-14}$$

习题 51 见例题 7-16。

习题 52 试根据 $\varphi^{\ominus}(Cu|Cu^{+})$ 和 $\varphi^{\ominus}(Cu|Cu^{2+})$ 之值，求 $\varphi^{\ominus}(Pt|Cu^{+},Cu^{2+})$ 的数值。


解 (1) $Cu^{+}+e^{-}\longrightarrow Cu,\Delta G_{1}^{\ominus}=-F\varphi_{1}^{\ominus}$


(2) $Cu^{2+}+2e^{-}\longrightarrow Cu,\Delta G_{2}^{\ominus}=-2F\varphi_{2}^{\ominus}$

(2) − (1) = (3)：


$$Cu^{2+}+e\longrightarrow Cu^{+},\Delta G_{3}^{\ominus}=-F\varphi_{3}^{\ominus}$$

$$\varphi_{3}^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(Pt|Cu^{+},Cu^{2+})=2\varphi_{2}^{\ominus}-\varphi_{1}^{\ominus}=0.153V$$

习题 53 25℃时，电池 $(Pt)H_2(p^{\ominus})|HCl(m)|AgCl\text{-}Ag(s)$ 有下列数据，(1)求 $\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)$；(2)已知 25℃时 AgCl 的 $K_{sp}^{\ominus}=1.69\times10^{-10}$，求 $\varphi^{\ominus}(Ag^{+}|Ag)$；

$m/mol\cdot kg^{-1}$	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
E/V	0.498 41	0.464 16	0.430 22	0.385 87	0.352 39

(3)在 25℃时，电池 $Ag\text{-}AgCl|HCl|Hg_2Cl_2\text{-}Hg$ 的 $E=0.0456V$，求 $\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)$。

解 (1) 用外推法求 $\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)$（见习题 39），或用德拜极限公式求出 $\gamma_{\pm}$，再求算 $\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)$。本题采用后一方法：

当 $m=0.005mol\cdot kg^{-1}$ 时，$E=0.498\ 41V$。

$$\ln\gamma_{\pm}=-1.172\sqrt{I}=-1.172\sqrt{0.005}\qquad(I<0.01mol\cdot kg^{-1})$$

$$\gamma_{\pm}=0.9204$$

电池反应为：$H_2(p^{\ominus})+2AgCl(s)=2HCl(m)+2Ag(s)$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln a(HCl)=\varphi^{\ominus}(AgCl)-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})$$

代入 $E=0.498\ 41V,\gamma_{\pm}=0.9204,m=0.005mol\cdot kg^{-1}$，得：

$$\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)=0.222V$$

(2) $\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)=\varphi^{\ominus}(Ag^{+}|Ag)+\frac{RT}{F}\ln K_{sp}^{\ominus}$

$$\varphi^{\ominus}(Ag^{+}|Ag)=\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)-\frac{RT}{F}\ln K_{sp}^{\ominus}=0.801V$$

(3) 电池反应：$2Ag(s)+Hg_2Cl_2(s)=2AgCl(s)+2Hg(l)$

$$E=E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)-\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)$$

$$\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)=E+\varphi^{\ominus}(AgCl|Ag)=0.268V$$

习题 54 电池：(1)$Na(s)|NaI$ 溶于 $C_2H_5NH_2$ 中$|Na(Hg_x$，Na 占 $0.206\%)$ (2)$Na(Hg_x, Na$ 占 $0.206\%)|NaCl(m=1.022\ mol\cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm}=0.650)|Hg_2Cl_2\text{-}Hg(l)$。25℃时，$E(1)=0.8453V$，$E(2)=2.1582V$。试写出两个电池的反应，并根据 $\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)=0.2681V$，求电极 $Na(s)|Na^{+}(aq)$ 的 $\varphi^{\ominus}(Na^{+}|Na)$。

解 电池(1)是电极浓差电池，电池反应为：



$$Na(s)=Na(Hg_x, a(Na))$$

电池(2)反应：$2Na(Hg_x, a)+Hg_2Cl_2(s)=2NaCl(m)+2Hg(l)$

将电池(1)和电池(2)串联成电池(3)：

电池(1)|电池(2)

电池(3)反应：$2Na(s)+Hg_2Cl_2(s)=2NaCl(m)+2Hg(l)$

$$E=E(1)+E(2)=\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)-\varphi^{\ominus}(Na^{+}|Na)-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})$$

$$\varphi^{\ominus}(Na^{+}|Na)=\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)-E(1)-E(2)-\frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}m/m^{\ominus})$$

将 $\varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2|Hg)=0.2681V$，$E(1)=0.8453V$，$E(2)=2.1582V$，$\gamma_{\pm}m/m^{\ominus}=0.650\times1.022/1$ 代入上式，得：

$$\varphi^{\ominus}(Na^{+}|Na)=-2.713V$$

习题 55 25℃时，电池：



$(Pt)H_2(p^{\ominus})$|溶液|甘汞电极

当溶液为磷酸缓冲液(已知 $pH=6.86$)时，$E_1=0.7409V$，当溶液为待测液时，$E_2=0.6097V$，求待测液的 pH 值。

解　$pH_x = pH_s + \dfrac{E_x - E_s}{0.059\ 15} = 4.64$

习题 56　解法同习题 55，略。

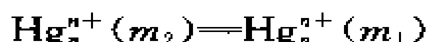
习题 57　电池：



$$Hg\,|\,亚汞盐溶液(m_1)\,\|\,亚汞盐溶液(m_2)\,|\,Hg$$

在 18℃时 $E=0.029V$。已知两溶液的离子强度相当，$\dfrac{m_2}{m_1}=10$，试确定亚汞离子在溶液中的形态。

解　设亚汞离子的形态为 Hg_n^{n-}，则电池反应为：



$$Hg_n^{n+}(m_2) = Hg_n^{n+}(m_1)$$

此乃溶液浓差电池：$E=\dfrac{RT}{nF}\ln\dfrac{a_2}{a_1}$

由于两溶液的离子强度相当，则活度系数相等，所以：

$$E=\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_2}{m_1}=\left(\frac{0.059\ 15}{n}\lg 10\right)V=0.029V$$

$$n=1.991\approx 2$$

据此可以判断亚汞离子以 Hg_2^{2+} 形式存在于溶液中。

习题 58　用 $0.100mol\cdot kg^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $100cm^3$ $0.010mol\cdot kg^{-1}$的 HCl 溶液。用饱和甘汞电极作参比电极，用 $\varphi^{\ominus}(玻)=0.3690V$ 的玻璃电极作指示电极，分别计算当加入 0.00、9.00、9.90、9.99、10.00、10.01、10.10、11.00、20.00cm^3 碱液后，玻璃电极的电势 $\varphi(玻)$为多少，并以 $\varphi(玻)$为纵坐标，以滴定液体积为横坐标作出滴定曲线。假定滴定中系统体积变化可忽略。

解　25℃时，$\varphi(玻)=\varphi^{\ominus}+0.025\ 68\ln a(H^+)$。

根据加入碱的体积，可计算出溶液中剩余的 H^+的浓度，以浓度代替活度($\gamma_{\pm}\approx 1$)，代入上式即可求出 $\varphi(玻)$。结果见下表：

滴定曲线图略。

习题 59　25℃时，一溶液含 $a=1$ 的 Fe^{2+}，已知电解时 H_2 在 Fe 上析出的过电势为 0.40V，试计算溶液的 pH 最低为多少 Fe 方可以析出？

$\frac{V(NaOH)}{cm^{3}}$	$\frac{n(NaOH)}{m\ mol}$	$a(H^{+})$	$\frac{\varphi(玻)}{V}$
0.00	0.000	1.00×10^{-2}	0.251
9.00	0.900	9.17×10^{-4}	0.189
9.90	0.990	9.10×10^{-5}	0.130
9.99	0.999	9.10×10^{-6}	0.071
10.00	1.000	1.00×10^{-7}	−0.045
10.01	1.001	1.10×10^{-9}	−0.161
10.10	1.010	1.10×10^{-10}	−0.220
11.00	1.100	1.11×10^{-11}	−0.279
20.00	2.000	1.20×10^{-12}	−0.336

解　25℃时，$\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.440V$，故 Fe 在阴极上析出的电势为：

$$\varphi(Fe)=\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)+\frac{RT}{2F}\ln a(Fe^{2+})=\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)$$

H_2 在阴极上析出的电势为：

$$\varphi(H_2)=(-0.059\ 15pH-0.4)V$$

欲使 Fe 先于 H_2 析出，需满足 $\varphi(Fe)>\varphi(H_2)$。即：

$$-0.440V>(-0.059\ 15pH-0.4)V$$

$$pH>0.7$$

习题 60　溶液中含有活度均为 1.00 的 Zn^{2+} 和 Fe^{2+}。已知 H_2 在 Fe 上析出的过电势为 0.40V，如果要使离子析出的次序为 Fe、H_2、Zn，问 25℃时溶液的 pH 值最大不得超过多少？在此最大 pH 的溶液中，H^+ 开始放电时 Fe^{2+} 浓度为多少？

解　25℃时，$\varphi^{\ominus}(Fe^{2+}|Fe)=-0.440V$，$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.763V$，要使析出次序为 Fe、$H_2$、Zn，则要求 H_2 的析出电势大于 Zn 的析出电势，小于 Fe 的析出电势（见习题 59，pH>0.7）：

$$\varphi(H_2)=(-0.059\ 15pH-0.4)V>-0.763V$$

$$pH<6.12$$

在此 pH 时，$\varphi(阴)=-0.763V$，H^+ 和 Fe^{2+} 同时还原。

$$-0.763=-0.440+\frac{0.025\ 68}{2}\ln a(Fe^{2+})$$

$$a(Fe^{2+})=1.19\times10^{-11}\approx m(Fe^{2+})/m^{\ominus}$$

$$m(Fe^{2+})=1.19\times10^{-11}mol\cdot kg^{-1}$$

习题 61 有人建议用电解沉淀 Cd^{2+} 的方法来分离溶液中的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+}。已知原料液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度均为 0.1mol·kg^{-1}，H_2 在 Cd 和 Zn 上析出的过电势分别为 0.48V 和 0.70V。试讨论 25℃时分离效果如何？

解 查得 25℃时，$\varphi^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)=-0.402V$，$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.763V$，显然当浓度相同时，Cd 先在阴极上析出。Cd 的起始析出电势：

$$\varphi(Cd)=\varphi^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)+\frac{RT}{2F}\ln\frac{m(Cd^{2+})}{m^{\ominus}}$$

$$=\left(-0.402+\frac{1}{2}\times0.025\ 68\ln0.1\right)V=-0.432V$$

若用金属 Cd 作阴极，则 H_2 的析出电势为(pH=7)：

$$\varphi(H_2)=(-0.059\ 15pH-0.48)V=-0.89V$$

当 Zn 开始析出时：

$$\varphi(阴)=\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)+\frac{RT}{2F}\ln\frac{m(Zn^{2+})}{m^{\ominus}}$$

$$=\left(-0.763+\frac{1}{2}\times0.025\ 68\ln0.1\right)V=-0.793V$$

即当 Zn 开始析出时，H_2 仍不析出。设 Zn 开始析出时，溶液中残余的 Cd^{2+} 的浓度为 $m'(Cd^{2+})$。

$$\varphi(阴)=-0.793V=\left(-0.402+\frac{1}{2}\times0.025\ 68\ln[m'(Cd^{2+})/m^{\ominus}]\right)V$$

$$m'(Cd^{2+})=6.0\times10^{-14}mol\cdot kg^{-1}$$

分离效果很好。

习题 62 在 25℃，电解一含有 H_2SO_4 和 $CuSO_4$ 浓度均为 0.0500mol·kg^{-1}的溶液，阴极为汞，阳极为铂。假定溶液中盐完

全解离，而 H_2SO_4 有 35%（质量分数，下同）解离成 $2H^+$ 和 SO_4^{2-}，有 65%解离为 H^+ 和 HSO_4^-。若忽略过电势，试计算：

(1) 使 Cu 析出所需之最小外加电压；

(2) 待 99%的 Cu 析出后，欲使 Cu 继续析出，外加电压最少要增加到多少？假定各物质解离度不变；

(3) 如果在阴极上氢气的有效压力为标准压力，要继续析出 H_2 所需最小外加电压为多少？

解　阳极反应：$2H_2O(l)-4e^- \longrightarrow 4H^+ + O_2(p^\ominus)$

阴极反应：$Cu^{2+}+2e \longrightarrow Cu(s)$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

设离子浓度代替活度：

$m(Cu^{2+})=0.0500mol\cdot kg^{-1}$

$m(H^+)=0.0500\times(0.35\times2+0.65)mol\cdot kg^{-1}$

$=0.0675mol\cdot kg^{-1}$

(1) Cu 先析出

$$\varphi(阴)=\varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu)+\frac{RT}{2F}\ln\frac{m(Cu^{2+})}{m^\ominus}$$

$$=\left(0.337+\frac{1}{2}\times0.025\ 68\ln0.0500\right)V=0.299V$$

$$\varphi(阳)=\varphi^\ominus(O_2|H_2O)+\frac{RT}{F}\ln\frac{m(H^+)}{m^\ominus}$$

$$=(1.229+0.025\ 68\ln0.0675)V=1.16V$$

$E=\varphi(阳)-\varphi(阴)=(1.16-0.299)V=0.861V$

(2) 当 99%的 Cu 析出后，阳极上相应产生 $O_2(g)$ 和 H^+，故各有关离子浓度为：

$m'(Cu^{2+})=0.0005mol\cdot kg^{-1}$

$m'(H^+)=0.0500\times(1+0.99)\times(0.35\times2+0.65)$

$=0.1343mol\cdot kg^{-1}$

$$\varphi(\text{阴})=\left(0.337+\frac{1}{2}\times 0.025\ 68\ln 0.0005\right)\text{V}=0.239\text{V}$$

此时 H_2 仍不能析出。

$$\varphi(\text{阳})=(1.229\text{V}+0.025\ 68\ln 0.1343)\text{V}=1.177\text{V}$$

$$E=\varphi(\text{阳})-\varphi(\text{阴})=(1.177-0.239)\text{V}=0.938\text{V}$$

(3) 当继续析出 H_2 时,电池反应为:

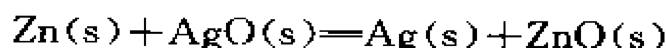


$$2H_2O(l)=2H_2(p^{\ominus})+O_2(p^{\ominus})$$

$$E=\varphi(\text{阳})-\varphi(\text{阴})=\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O)-\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)=1.229\text{V}$$

习题 63 试根据银锌电池和氢氧燃料电池的总反应,分别估算它们的理论电动势应为多少?已知各有关物质的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 值为:ZnO, $-318.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;AgO, $10.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$H_2O$(l), $-237.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$Zn(OH)_2$, $-553.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。假设 H_2 和 O_2 的分压力均为标准压力。

解 银锌电池 Zn-ZnO|OH⁻|AgO-Ag 的电池反应为:



$$Zn(s)+AgO(s)=Ag(s)+ZnO(s)$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}&=\Delta_f G_m^{\ominus}(ZnO,s)-\Delta_f G_m^{\ominus}(AgO,s)\\&=(-318.2-10.9)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-329.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$E=E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{2F}=1.70\text{V}$$

氢氧燃料电池的反应为:



$$H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})=H_2O(l)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)=-237.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{2F}=1.23\text{V}$$

7.4 思考题解答

1."由于离子的迁移数与离子的迁移速率成正比,因此,一种离子的迁移速率一定时,其迁移数也一定,凡是能够改变离子迁移

速率的因素都能改变迁移数。"这个推论是否正确？为什么？

解 不正确。因为 $t_i=\frac{Q_i}{Q}=\frac{u_i}{\Sigma u_i}$，又 $\Sigma t_i=1$，所以，迁移速率一定的离子，其迁移数可随共存离子迁移速率的变化而变化；另外当溶液中离子的种类增加时，各种离子的迁移数相应减少；相反，能改变离子迁移速率的因素如电势梯度改变时，正、负离子的迁移速率按相同比例改变，则迁移数不变。

2. 电解质溶液的导电能力和哪些因素有关？在表示溶液的导电能力方面，已经有了电导率的概念，为什么还要提出摩尔电导率的概念？

解 电解质溶液的导电能力一般与温度、电解质的种类和浓度等因素有关。用电导率表示的导电能力，虽与电解质的种类有关，但摩尔电导率能更好地反映不同电解质种类的导电能力的大小，所以要引入摩尔电导率的概念。

3. 极限摩尔电导率是无限稀释时电解质溶液的摩尔电导率。既然溶液已经"无限稀释"，为什么还会有摩尔电导率？此时溶液的电导率应为多少？

解 根据摩尔电导率的概念，极限摩尔电导率虽然要求溶液无限稀释，但仍要求溶液中有 1mol 电解质，即对应的溶液体积应为无限大，此时离子之间已没有相互作用，因此，电解质的摩尔电导率达最大值。但这时溶液的电导率趋于纯溶剂的电导率。

4. 一定温度时，在 AgCl 的饱和溶液中加入少量 KCl 会使 AgCl 的溶解度减小，若加入少量 KNO_3 反而会使 AgCl 的溶解度增加，如何解释？

解 见例题 7-13。

5. 奥斯特瓦尔德(Ostwald)稀释定律 $K_c=\frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty-\Lambda_m)}$ 能否适用于强电解质溶液？为什么？

解 奥斯特瓦尔德稀释定律是基于两个基本假设：(1)电解质

存在一个解离平衡；(2)解离出的离子之间没有相互作用。这两个假设只适用于弱电解质。对强电解质，因为在溶液中完全解离，不存在解离平衡，而且除非是极稀的溶液，离子间的相互作用一般不可忽视，故不能使用奥斯特瓦尔德稀释定律。

6. 为什么离子平均活度、离子平均活度系数、离子平均浓度都是几何平均值而不是算术平均值？若定义它们为算术平均值将会导致怎样的后果？

解 依据电解质的化学势等于各个离子的化学势之和：

$$\mu = (\nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus) + RT\ln(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-})$$
$$= \mu^\ominus + RT\ln a$$

得到

$$a = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}$$

因此，$a_\pm$ 必然是几何平均值，即 $a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}$，才能使等式 $\mu = (\nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus) + RT\ln a_\pm^\nu = \mu^\ominus + RT\ln a$ 成立。若定义为算术平均值，上式则不成立。同理，离子平均活度系数和离子平均浓度也必然是几何平均值。

7. 为什么不能用普通电压表直接测量可逆电池的电动势？

解 普通电压表内阻虽然很大，但直接用于可逆电池两端时，电路中仍有微小电流 I 通过，电池失去可逆性，电池内阻要消耗电势降，所测数值小于电池的电动势，造成测量误差。

8. 水溶液系统中离子的热力学函数值能否用于熔盐系统？为什么？

解 不能。水溶液系统中的离子与熔盐系统中的离子之差别在于前者有水化作用而后者没有。由于水化作用对热力学函数值有影响，故不能用于熔盐系统。

9. 见例题 7-19。

10. 见例题 7-14。

11. 已知电池 Ag-AgCl(s) | HCl ($m = 0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $Cl_2(g, p^\ominus)$(Pt) 在 25℃时，$E = 1.135\text{V}$。如果以 $m = 0.10\text{mol}\cdot$

kg^{-1}的 HCl 代替 $m=0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 HCl，电池电动势将改变多少？

解　不变。因为电池反应为 $Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=AgCl(s)$，电池电动势与 HCl 的活度(或浓度)无关。

12. 当电流通过下列电解池时，判断有哪些物质生成或消失，并写出反应式。

(1) 碳为阳极，铁为阴极，溶液为氯化钠；

(2) 银为阳极，镀有氯化银的银为阴极，溶液为氯化钠；

(3) 锌汞齐为阳极，覆盖有固体 Hg_2SO_4 的汞为阴极，溶液为硫酸锌；

(4) 两铂电极之间盛以硫酸钾溶液。

解　(1)阳极：$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2(g)$

阴极：$2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2(g)+2OH^-$

电解反应：$2Cl^- + 2H_2O = Cl_2(g)+H_2(g)+2OH^-$

生成 $Cl_2(g)$和 $H_2(g)$，阴极区得 NaOH 溶液。

(2)阳极：$Ag(s)+Cl^- - e^- \longrightarrow AgCl(s)$

阴极：$AgCl(s)+e^- \longrightarrow Ag(s)+Cl^-$

电解反应：Ag(阳)=Ag(阴)

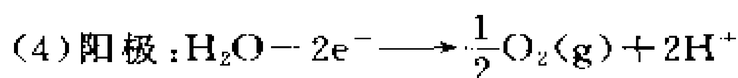
阴极上 AgCl 消失，阳极上生成 AgCl。

(3)阳极：$Zn(Hg)-2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$

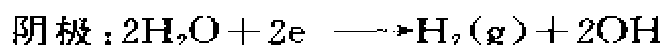
阴极：$Hg_2SO_4(s)+2e^- \longrightarrow 2Hg(l)+SO_4^{2-}$

电解反应：$Zn(Hg)+Hg_2SO_4(s)=2Hg(l)+ZnSO_4(aq)$

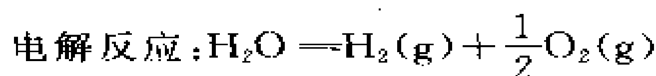
阴极上覆盖的 $Hg_2SO_4(s)$会逐渐消失。



(4)阳极：$H_2O - 2e^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+$



阴极：$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-$



电解反应：$H_2O = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

生成 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$。

13. 某原电池，当有 1mol 电池反应发生时，其体积变化为 ΔV，试证明在等温条件下，该电池可逆电动势随压力的变化遵循下列关系：$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$。

证 对一定 T、p 下的电池反应：

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

对 p 求导：

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p}\right)_T = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V_m$$

所以

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta_r V_m}{nF}$$

14. 在 18℃时，有电池：

Hg|硝酸亚汞(m_1)+0.1mol·kg^{-1}HNO_3 ‖ 硝酸亚汞(m_2)+0.1mol·kg^{-1}HNO_3|Hg 实验测得该电池电动势与 m_1 和 m_2 的关系为：

m_1/mol·kg^{-1}	0.02	0.01	0.001	0.0001
m_2/mol·kg^{-1}	0.2	0.1	0.01	0.001
E/V	0.0266	0.0274	0.0290	0.0304

试确定亚汞离子的形式是 Hg^+ 还是 Hg_2^{2+}。

解 设硝酸亚汞溶液的活度系数相同，$\frac{a_2}{a_1} = \frac{m_2}{m_1} = 10$。

电池反应：$Hg_n^{n+}(m_2)$═$Hg_n^{n+}(m_1)$

$$E=\frac{RT}{nF}\ln\frac{m_2}{m_1}=(0.057\ 78/n)\mathrm{V}$$

代人电动势 E，得：

$n_1=2.17$；$n_2=2.11$；$n_3=1.99$；$n_4=1.90$，n(平均)$=2.0$，所以亚汞离子的形式为 Hg_2^{2+}。

15. 电解 $ZnCl_2$ 水溶液，两极均用铂电极，电解反应如何？若均改用锌电极，结果又如何？两者的分解电压有何差别？

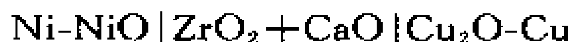
解 两极均用铂电极时，在中性溶液中，O_2 可逆析出电势低于 Cl_2 析出电势，但 O_2 析出的过电势较高，因此阳极上 Cl^- 有可能先氧化而析出 Cl_2；而 H_2 析出电势高于 Zn 析出电势，故阴极上首先发生 H^+ 还原成 H_2。电解反应为 $2Cl^-+2H_2O=H_2(g)+Cl_2(g)+2OH^-$，分解电压 $E=\varphi(Cl_2|Cl^-)-\varphi(H_2|OH^-)$。

若两电极改用锌电极。由于 H_2 在锌上析出过电势很大，其析出电势低于 Zn 析出电势，故阴极反应为析出 Zn。阳极上除可能发生 OH^- 和 Cl^- 的氧化反应外，还有 Zn 电极的阳极溶解。由于 Zn 发生氧化反应的电势最低，故首先是 Zn 的阳极溶解，电池反应为 Zn(阳)＝Zn(阴)。无分解电压。

16. 在电化学中为什么可以用电流密度来表示电极反应的速率？

解 电流密度 i，即单位时间内通过单位面积电极的电量；电极反应速率 v，即单位时间内单位面积电极上反应的物质的量，根据法拉第定律，$i=nFv$。对于给定的电极反应，nF 为一常数。由于电流密度易于测量，故电化学中用 i 来表示电极反应速率。

17. 常用下列固体电解质电池测量氧化物的标准生成自由能：



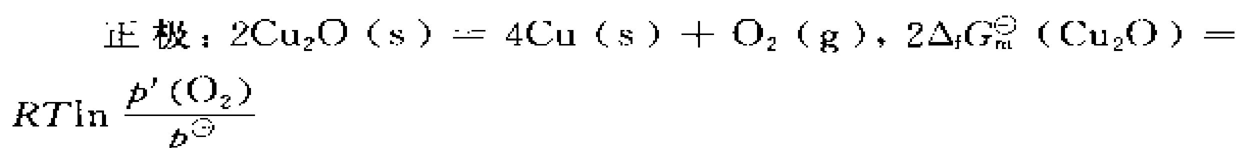
$$\mathrm{Ni\text{-}NiO}|\mathrm{ZrO_2+CaO}|\mathrm{Cu_2O\text{-}Cu}$$

其电池反应是 $Ni+Cu_2O$ ═══ $NiO+2Cu$。但有人却称此电池是氧浓差电池。到底这是化学电池还是氧浓差电池？

解 ZrO_2 固体电解质只能传递 O^{2-} 离子。所以两极必须有氧。这两极的氧都是由氧化物分解而产生的，即：



负极：$2Ni(s)+O_2(g)=2NiO(s)$，$2\Delta_f G_m^{\ominus}(NiO)=RT\ln\dfrac{p(O_2)}{p^{\ominus}}$



正极：$2Cu_2O(s)=4Cu(s)+O_2(g)$，$2\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu_2O)=RT\ln\dfrac{p'(O_2)}{p^{\ominus}}$

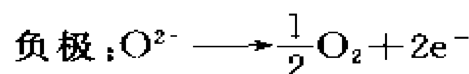
若根据两极氧分压力之差来考虑，则电动势为($E=E^{\ominus}$)：

$$E=\frac{RT}{4F}\ln\frac{p'(O_2)}{p(O_2)}=\frac{1}{4F}[2\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu_2O)-2\Delta_f G_m^{\ominus}(NiO)]$$

$$=\frac{1}{2F}[\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu_2O)-\Delta_f G_m^{\ominus}(NiO)]$$

测出 E，同时两个 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 中知道一个，就可计算另一个的值。从上面分析看，此电池是氧浓差电池。

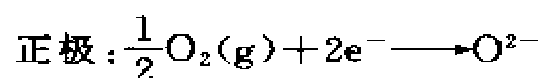
若从另一个角度来考虑，此电池的电极反应是：



负极：$O^{2-}\longrightarrow\frac{1}{2}O_2+2e^-$



$\frac{1}{2}O_2(g)+Ni(s)\longrightarrow NiO(s)$



正极：$\frac{1}{2}O_2(g)+2e^-\longrightarrow O^{2-}$



$Cu_2O(s)\longrightarrow 2Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$



电池反应：$Cu_2O(s)+Ni(s)=NiO(s)+Cu(s)$

$$E^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{2F}=\frac{1}{2F}[\Delta_f G_m^{\ominus}(Cu_2O)-\Delta_f G_m^{\ominus}(NiO)]$$

电动势公式与前面得出的相同，电池反应是化学反应，所以是化学电池。

由上可见，题给电池既是氧浓差电池，又是化学电池。

第八章　表面现象与分散系统

8.1　内 容 提 要

8.1.1　表面现象

1. 比表面自由能和表面张力

$$\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{8-1}$$

(1) σ 并不是表面分子的自由能，而是单位表面积上的分子比相同数量的相内分子超出的自由能。

(2) 比表面自由能与表面张力实质相同，其数值和量纲也一样，但实际使用的单位不同(前者为 $J\cdot m^{-2}$；后者为 $N\cdot m^{-1}$)，其物理意义也不同。

(3) σ 是强度性质，其值与共存的两相物质的性质以及温度、压力有关，而与物质的量无关。σ 总是随温度的升高而减小。

2. 弯曲液面下的附加压力

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{r} \tag{8-2}$$

此式称为 Young-Laplace 公式。式中 r 为液面的曲率半径。值得注意的是附加压力总是指向曲面的球心，即无论是凹液面还是凸液面，球内压力总是大于球外的压力。

3. 弯曲液面上的蒸汽压

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{r\rho RT} \tag{8-3}$$

(8-3)式称为 Kelvin 公式。式中 p_r 和 p_0 分别表示弯曲液面和平液面上的蒸汽压，凸液面时，曲率半径 r 为正，凹液面时为负。

4. 液体对固体的润湿现象

当固、液、气之间三个界面张力达平衡时：

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}}{\sigma_{l\text{-}g}} \tag{8-4}$$

接触角 θ 为 $\sigma_{l\text{-}g}$ 和 $\sigma_{s\text{-}l}$ 之间的夹角。若 $\theta<90°$，称该液体对固体润湿，若 $\theta>90°$，称为不润湿。

当 $\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}-\sigma_{l\text{-}g}>0$ 时，液体会在固体表面铺展开。

5. 毛细管现象

$$h=\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g R} \tag{8-5}$$

式中 R 为毛细管的半径。完全润湿情况下：$\theta=0°$。

6. 气体在固体表面的吸附

(1) 吸附等量式：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\text{等量}}=\frac{-\Delta_{ads}H_m}{RT^2} \tag{8-6}$$

(2) Langmiur 吸附等温式：

$$a=k\theta=\frac{kbp}{1+bp} \tag{8-7}$$

式中 θ 为表面覆盖度。朗格缪尔吸附等温式有两点基本假设：吸附是单分子层的；吸附分子之间无相互作用。

(3) BET 吸附等温式：

$$\frac{p}{V(p^*-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{(C-1)p}{V_mCp^*} \tag{8-8}$$

式中 p^* 为实验温度下吸附质的饱和蒸汽压，C 为常数。

7. 吉布斯(Gibbs)吸附公式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} \tag{8-9}$$

式中 Γ 称为溶质的表面超额，或称表面吸附量。当 $\frac{d\sigma}{dc}<0$，则 $\Gamma>0$，发生正吸附，这种溶质称为表面活性剂。

8.1.2 分散系统

溶胶是高度分散的多相系统，具有较高的表面能，是热力学不稳定系统。胶团的双电层结构对溶胶的相对稳定起着主要的作用。

外加电解质对溶胶的稳定性有双重性影响；当其浓度较小时，有助于胶粒带电而稳定，当浓度足够大时，可降低 ζ 电势而使溶胶迅速聚沉。使溶胶明显聚沉的最低电解质浓度称为聚沉值。聚沉值随反离子的价数增加而显著下降——哈迪-叔采（Hardy-Schulze）规则；反离子相同时，同离子的价数越高，聚沉能力越弱；同价反离子的聚沉能力依离子的大小排列成"感胶离子序"。

大分子化合物对溶胶有保护、敏化和絮凝等作用。

8.2 例题分析

例题 8-1 常压下，水的比表面能与温度的关系可表示为 $\sigma=(7.564\times10^{-2}-1.40\times10^{-4}t/℃)\,J\cdot m^{-2}$。若在10℃时，保持水的总体积不变而改变其表面积，试求：

(1) 使水的表面积可逆地增加 $1.00cm^2$，必须做多少功？

(2) 上述过程中的 ΔU、ΔH、ΔA、ΔG 以及所吸收的热各为若干？

(3) 上述过程后，除去外力，水将自动收缩到原来的表面积，此过程对外不做功。试计算此过程中的 Q、ΔU、ΔH、ΔA 及 ΔG 值。（《物理化学简明教程》第八章习题 2）

解 (1) 10℃时，水的比表面能为：

$$\sigma = (7.564\times10^{-2} - 1.40\times10^{-4}\times10)\mathrm{J\cdot m^{-2}}$$
$$= 7.424\times10^{-2}\mathrm{J\cdot m^{-2}}$$

等温等压下，可逆表面功：$\delta W_r' = -\sigma \mathrm{d}A = -(\mathrm{d}G)_{T,p}$

$$W_r' = -\sigma\Delta A = (-7.424\times10^{-2}\times1\times10^{-4})\mathrm{J}$$
$$= -7.42\times10^{-6}\mathrm{J} = -\Delta G$$

（2）对于单组分系统：

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sigma\mathrm{d}A$$

应用全微分的性质可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A}$$

由题给 $\sigma \sim t$ 的关系式可得：

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A} = -1.40\times10^{-4}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot m^{-2}}$$

所以：

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,A}\Delta A = (1.40\times10^{-4}\times10^{-4})\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$
$$= 1.40\times10^{-8}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$Q_r = T\Delta S = (283\times1.40\times10^{-8})\mathrm{J} = 3.96\times10^{-6}\mathrm{J}$$
$$\Delta G = -W_r' = 7.42\times10^{-6}\mathrm{J}$$
$$\Delta U = Q_r - W_r' = (3.96\times10^{-6} + 7.42\times10^{-6})\mathrm{J}$$
$$= 1.14\times10^{-5}\mathrm{J}$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U = 1.14\times10^{-5}\mathrm{J}$$
$$\Delta A = \Delta G = 7.42\times10^{-6}\mathrm{J}$$

（3）除去外力后，系统恢复到原状态，所有的状态函数均恢复原值，而与过程无关，所以：

$$\Delta U = \Delta H = -1.14\times10^{-5}\mathrm{J}$$
$$\Delta A = \Delta G = -7.42\times10^{-6}\mathrm{J}$$

因 $W=0$,所以 $Q=\Delta U=-1.14\times10^{-5}$J。

例题 8-2 如果水中仅含有半径为 1.00×10^{-3}mm 的空气泡,试求这样的水开始沸腾的温度为多少度?已知 100℃以上水的表面张力为 $0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$,汽化热为 $40.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$(《物理化学简明教程》第八章习题 5)

解 空气泡上的附加压力为 $\Delta p=\dfrac{2\sigma}{r}$,当水沸腾时,空气泡中的水蒸气压至少等于$(p^{\ominus}+\Delta p)$,应用克劳修斯-克拉贝龙方程可求出蒸汽压为$(p^{\ominus}+\Delta p)$时的平衡温度 T_2,此即沸腾温度。

$$p_2=p^{\ominus}+\Delta p=p^{\ominus}+\frac{2\sigma}{r}=\left(10^5+\frac{2\times0.0589}{1.00\times10^{-6}}\right)\text{Pa}$$

$$=2.18\times10^5\text{Pa}$$

$$\ln\frac{p_2}{p^{\ominus}}=\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\ln\frac{2.18\times10^5}{1.01\times10^5}$$

$$=\frac{40.7\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{373}-\frac{1}{T_2/\text{K}}\right)$$

解得

$$T_2=396\text{K}$$

例题 8-3 水蒸气迅速冷却至 25℃时会发生过饱和现象。已知 25℃时水的表面张力为 $0.0715\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$,当过饱和蒸汽压为水的平衡蒸汽压的 4 倍时,试求算最初形成的水滴半径为多少?此种水滴中含有多少个水分子(《物理化学简明教程》第八章习题 6)

解 根据开尔文公式求在此饱和蒸汽压时液滴半径:

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{r\rho RT}=\ln4$$

$$r=\frac{2\sigma M}{\rho RT\ln4}=\left(\frac{2\times0.0715\times18\times10^{-3}}{1000\times8.314\times298\times\ln4}\right)\text{m}$$

$$=7.49\times10^{-10}\text{m}$$

每个小液滴的质量为：

$$m = V\rho$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (7.49 \times 10^{-10})^3 \times 1000\text{kg}$$

$$= 1.76 \times 10^{-24}\text{kg}$$

每个小液滴所含分子数为：

$$N = nL = \frac{mL}{M} = \frac{1.76 \times 10^{-24} \times 6.02 \times 10^{23}}{18 \times 10^{-3}} = 59$$

例题 8-4 假定一固体溶于某溶剂形成理想溶液。试导出固体溶解度与颗粒大小有如下关系：

$$\ln \frac{x_r}{x} = \frac{2\sigma M}{RTr\rho}$$

其中 σ 为固液界面张力，M 为固体的摩尔质量，ρ 为固体的密度，r 为小颗粒半径，x_r 和 x 分别为小颗粒和大颗粒的溶解度。解释为什么会有过饱和溶液不结晶的现象发生。为什么在过饱和溶液中投入晶种会大批析出晶体。（《物理化学简明教程》第八章习题 8）

解 等温下，固液平衡时：$\mu_i^s(T,p) = \mu_i^{sln}(T,p,x_i)$

大颗粒：$\mu_2^s(T,p) = \mu_2^{\ominus}(T,p) + RT\ln x$ （理想溶液）

小颗粒：$\mu_2^s(T,p_r) = \mu_2^{\ominus}(T,p) + RT\ln x_r$ （T,p 一定时）

两式相减：$\mu_2^s(T,p_r) - \mu_2^s(T,p) = RT\ln \dfrac{x_r}{x}$

即
$$\Delta G_m = \int_p^{p_r} V_m \mathrm{d}p = RT\ln \frac{x_r}{x}$$

V_m 可视为常数，且 $V_m = \dfrac{M}{\rho}$，故 $V_m(p_r - p) = V_m \dfrac{2\sigma}{r} = \dfrac{2\sigma M}{\rho r}$。

$$\ln \frac{x_r}{x} = \frac{2\sigma M}{RTr\rho}$$

当溶液达到饱和，最初析出的固体颗粒半径一定是极小的，由上式可见，此时的溶解度相对很大。当溶液浓度相对普通颗粒大小的固体达到饱和时，相对于最初析出的极小颗粒而言还尚未达到饱和，因此有过饱和溶液不结晶的现象发生。这里所说的过饱和当然是相对于普通大小的颗粒而言的。此时若投入晶种，由于晶种的颗粒远大于最初自然析出的极小颗粒，此时的浓度对于晶种而言是真正饱和了，因此会大批析出晶体。

例题 8-5 在 0℃时，CO 在 2.964g 木炭上吸附的平衡压力 p 与吸附气体标准状况体积 V 如下：

$p/10^4$Pa	0.97	2.40	4.12	7.20	11.76
V/cm^3	7.5	16.5	25.1	38.1	52.3

（1）试用图解法求朗格缪尔公式中常数 V_m 和 b；

（2）求 CO 压力为 5.33×10^4Pa 时，1g 木炭吸附的 CO 标准状况体积。（《物理化学简明教程》第八章习题 12）

解 朗格缪尔等温式为$\dfrac{p}{V}=\dfrac{1}{bV_m}+\dfrac{p}{V_m}$。将题给数据整理后列表如下：

$p/10^4$Pa	0.97	2.40	4.12	7.20	11.76
$(p/V)/\mathrm{Pa\cdot cm^{-3}}$	1293	1455	1641	1890	2249

（1）以$\dfrac{p}{V}$对 p 作图（图略），得一直线，其斜率为：$\dfrac{1}{V_m}=8.78\times10^{-3}\mathrm{cm}^{-3}$，截距为：$\dfrac{1}{bV_m}=1.24\times10^3\mathrm{Pa\cdot cm^{-3}}$（相关系数 $r=0.997$），所以：

$$V_m=114\mathrm{cm}^3, b=7.08\times10^{-6}\mathrm{Pa}^{-1}$$

（2）由图上查出，当 $p=5.33\times10^4$Pa 时，$p/V=1707\mathrm{Pa\cdot cm^{-3}}$。

$$\frac{V}{m}=\left(\frac{5.33\times10^4}{1707\times2.964}\right)\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}=10.5\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$$

例题 8-6 在-192.4℃时，用硅胶吸附N_2气，不同平衡压力下每克硅胶吸附N_2的标准状况体积如下：

$p/10^4$Pa	0.889	1.393	2.062	2.773	3.377	3.730
V/cm^3	33.55	36.56	39.80	42.61	44.66	45.92

已知在-192.4℃时N_2的饱和蒸汽压为1.47×10^5Pa，N_2分子截面积为0.1620nm^2。求所用硅胶比表面（《物理化学简明教程》第八章习题 13）。

解 N_2气在硅胶上的吸附是多分子层吸附，应用 BET 公式，以$p/V(p^*-p)$对p/p^*作图。有关数据如下：

$[10^3p/V(p^*-p)]/\text{cm}^{-3}$	1.919	2.863	4.099	5.456	6.675	7.405
$10^2p/p^*$	6.048	9.476	14.03	18.86	22.97	25.37

解得斜率为$2.831\times10^{-2}\text{cm}^{-3}$，截距为$1.706\times10^{-4}\text{cm}^{-3}$（相关系数$r=0.9998$）。

$$V_m=(\text{斜率}+\text{截距})^{-1}=(2.831\times10^{-2}+1.706\times10^{-4})^{-1}\text{cm}^3$$
$$=35.11\text{cm}^3$$

硅胶的比表面：

$$S=\frac{V_mLA}{22\,400W}$$

$$=\left[\frac{35.11\times6.02\times10^{23}}{22\,400\times1}\times0.162\times(10^{-9})^2\right]\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$$

$$=153\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$$

例题 8-7 19℃时，丁酸水溶液的表面张力与浓度的关系可以准确地用下式表示：

$$\sigma=\sigma^*-A\ln(1+Bc)$$

其中σ^*是纯水的表面张力，c为丁酸浓度，A、B为常数。

(1) 导出此溶液表面吸附量Γ与浓度c的关系；

(2) 已知$A=0.0131\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，$B=19.62\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，求丁酸浓度为$0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时的吸附量$\Gamma$；

(3) 求丁酸在溶液表面的饱和吸附量Γ_∞；

(4) 假定饱和吸附时表面全部被丁酸分子占据，计算每个丁酸分子的横截面积为多少？(《物理化学简明教程》第八章习题17)

解 (1) 将题给关系式对c求导，得：

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}=-\frac{AB}{1+Bc}$$

代入吉布斯吸附公式：

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}=\frac{ABc}{RT(1+Bc)}$$

(2) 将有关数据代入上式，计算得：

$$\Gamma=4.30\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(3) 当c很大时，$1+Bc\approx Bc$，则：

$$\Gamma=\Gamma_\infty=\frac{A}{RT}=\left(\frac{0.0131}{8.314\times292}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$=5.40\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(4) 丁酸分子横截面积：

$$A=(\Gamma_\infty L)^{-1}=(5.40\times10^{-6}\times6.02\times10^{23})^{-1}\times10^{18}\text{nm}^2$$

$$=0.308\text{nm}^2$$

例题 8-8 以等体积的$0.08\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI和$0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $AgNO_3$溶液混合制备AgI溶胶，试写出该溶胶的胶团结构示意式，并比较电解质$CaCl_2$、$MgSO_4$、Na_2SO_4、$NaNO_3$对该溶胶聚沉能力的强弱(《物理化学简明教程》第八章习题29)。

解 制备AgI溶胶时由于$AgNO_3$过量，胶核吸附Ag^+而形

成正溶胶。胶团结构为：



由于 AgI 为正溶胶，主要起聚沉作用的应是负离子。根据哈迪-叔采规则，二价负离子的聚沉能力强。



$$MgSO_4, Na_2SO_4 > CaCl_2, NaNO_3$$

再根据感胶离子序，$Cl^- > NO_3^-$，所以 $CaCl_2 > NaNO_3$。

$MgSO_4$ 和 Na_2SO_4 具有相同的负离子，再根据正离子（即同离子）判断；同离子价数越高，聚沉能力越弱，$Na^+ > Mg^{2+}$。

综上所述，对 AgI 正溶胶聚沉能力强弱的顺序为：



$$Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2 > NaNO_3$$

8.3 习题解答

习题 1 在 20℃及常压条件下，将半径为 1.00cm 的水滴分散成半径为 1.00μm（10^{-6}m）的雾沫，需要做多少功？

解 $W_r' = -\sigma\Delta A = -\sigma(A_2 - A_1) = -\sigma \times 4\pi(Nr_2^2 - r_1^2)$

又

$$\frac{4}{3}\pi(r_1)^3 = N\frac{4}{3}\pi(r_2)^3$$

$$N = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = \left(\frac{10^{-2}}{10^{-6}}\right)^3 = 10^{12}$$

$$W_r' = -0.0728 \times 4 \times 3.14[10^{12} \times (10^{-6})^2 - (10^{-2})^2]\text{J}$$
$$= -0.914\text{J}$$

习题 2 见例题 8-1。

习题 3 已知 20℃时水的表面张力为 0.0728N·m^{-1}，如果把水分散成小水珠，试计算当水珠半径分别为 1.00×10^{-3}、1.00

$\times 10^{-4}$、1.00×10^{-5}cm 时，曲面下的附加压力为多少？

解 将 $r=1.00\times 10^{-5}$m、1.00×10^{-6}m、1.00×10^{-7}m 分别代入扬-拉普拉斯公式 $\Delta p=\frac{2\sigma}{r}$，解得附加压力分别为：

$$\Delta p=1.46\times 10^{4}、1.46\times 10^{5}、1.46\times 10^{6}\text{Pa}$$

习题 4 已知 20℃时水的饱和蒸汽压为 2.34×10^{3}Pa，试求半径为 1.00×10^{-8}m 的小水滴的蒸汽压为多少？

解 将有关数据代入开尔文公式：

$$\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\sigma M}{RTr\rho}=0.108=\ln\frac{p_r/\text{Pa}}{2.34\times 10^{3}}$$

$$p_r=2.61\times 10^{3}\text{Pa}$$

习题 5 见例题 8-2。

习题 6 见例题 8-3。

习题 7 汞对玻璃表面完全不润湿，若将直径为 0.100mm 的玻璃毛细管插入大量汞中，试求管内汞面的相对位置。已知汞的密度为 $1.35\times 10^{4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，表面张力为 $0.520\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

解 完全不润湿时，$\cos\theta=-1$。

$$h=-\frac{2\sigma}{\rho gR}=\left(-\frac{2\times 0.520\times 10^{2}}{1.35\times 10^{4}\times 9.8\times 0.05\times 10^{-3}}\right)\text{cm}$$

$$=-15.7\text{cm}$$

习题 8 见例题 8-4。

习题 9 25℃时，已知大颗粒 $CaSO_4$ 在水中的溶解度为 $15.33\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$r=3.0\times 10^{-5}$cm 的 $CaSO_4$ 细晶溶解度为 $18.2\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$\rho(CaSO_4)=2.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，试根据上题公式求算 $CaSO_4$ 与水的界面张力。

解 $\ln\frac{x_r}{x}\approx\ln\frac{c_r}{c}=\frac{2\sigma M}{RTr\rho}$，代入数据解得：

$$\sigma=1.39\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

习题 10 由于天气干旱，白天空气相对湿度仅 56%（相对湿度即实际水蒸汽压力与饱和蒸汽压之比）。设白天温度为 35℃（饱和蒸汽压为 5.62×10^3Pa），夜间温度为 25℃（饱和蒸汽压为 3.17×10^3Pa）。试求空气中的水分夜间时能否凝结成露珠？若在直径为 0.1μm 的土壤毛细管中是否会凝结？设水对土壤完全润湿，25℃时水的表面张力 $\sigma=0.0715\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，水的密度 $\rho=1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$。

解 实际蒸汽压 $p=5.62\times10^3\times0.56\text{Pa}=3.15\times10^3\text{Pa}<3.17\times10^3\text{Pa}$，实际蒸汽压小于夜间饱和蒸汽压，所以夜间不会凝结。

在土壤毛细管中，水形成凹液面。由于水对土壤完全润湿，故凹液面曲率半径 $r=-R$（毛细管半径）$=-0.5\times10^{-7}$m，由开尔文公式：$\ln\dfrac{p_r}{p}=\dfrac{2\sigma M}{RTr\rho}=-0.0208$。

$p_r=(0.979\times3.17\times10^3)\text{Pa}=3.10\times10^3\text{Pa}<3.15\times10^3\text{Pa}$（实际）

所以夜间水蒸气能在土壤毛细管中凝结。

习题 11 N_2 在活性炭上的吸附数据如下：

吸附气体标准状况体积 V/cm^3	0.145	0.894	3.468	12.042
194K 时平衡压力 $p/10^5\text{Pa}$	1.52	4.66	12.67	67.28
273K 时平衡压力 $p/10^5\text{Pa}$	5.67	35.87	152.0	703.2

计算 N_2 在活性炭上的吸附热。

解 依据 $\ln\dfrac{p_2}{p_1}=\dfrac{\Delta_{\text{ads}}H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$：

$$\Delta_{\text{ads}}H_m=RT_1T_2\left(\ln\frac{p_2}{p_1}\right)\Big/(T_1-T_2)$$

代入温度和平衡压力，计算结果见下表：

a/cm^3	0.145	0.894	3.468	12.042
$\Delta_{\text{ads}}H_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	−7.34	−11.4	−13.9	−13.1

习题 12 见例题 8-5。

习题 13 见例题 8-6。

习题 14 在 18℃时，每克活性炭从水溶液中吸附醋酸量 a 与醋酸浓度 c 有如下关系：

$c/10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	2.34	14.65	41.03	88.62	177.69	268.97
$a/10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	0.208	0.618	1.075	1.50	2.08	2.88

试用图解法求傅劳因德利希公式中常数 k 和 n。

解 将 Freundlich 等温式 $a=kc^{\frac{1}{n}}$取对数得：

$$\ln(a/\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})=\ln k+\frac{1}{n}\ln(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

以 $\ln a\sim\ln c$ 作图可得一直线，数据如下：

$\ln(c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.8502	2.684	3.714	4.484	5.180	5.595
$\ln(a/\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	−1.570	−0.4813	0.0723	0.4055	0.7324	1.058

（图略）斜率为 $\frac{1}{n}=0.538$，截距为 $\ln k=-1.983$（相关系数 $r=0.998$）。所以，$n=1.86$，$k=0.138$。

习题 15 在 0℃时，以 10g 炭黑吸附甲烷，不同平衡压力 p 下被吸附气体标准状况体积 V 如下：

$p/10^4\text{Pa}$	1.33	2.67	4.00	5.33
V/cm^3	97.5	144	182	214

试判断吸附系统对朗格缪尔等温式和傅劳因德利希等温式中的哪一个符合得更好些？

解 将题给数据整理成下表：

$p/10^4\text{Pa}$	1.33	2.67	4.00	5.33
$(p/V)/\text{Pa}\cdot\text{cm}^{-3}$	136	185	220	249
$\ln(p/\text{Pa})$	9.50	10.2	10.6	10.9
$\ln(V/\text{cm}^3)$	4.58	4.97	5.20	5.37

以 p/V 对 p 和以 $\ln(V/cm^3)$ 对 $\ln(p/Pa)$ 作图，相关系数分别为：r(朗)＝0.485，r(傅)＝0.9999，故该吸附系统更符合傅劳因德利希等温式。

习题 16　在 90K 时以云母吸附 CO，不同平衡分压力 p 下被吸附气体标准状况体积如下：

$p/10^4$Pa	1.33	2.67	4.00	5.33	6.67	8.00
V/cm^3	0.130	0.150	0.162	0.166	0.175	0.180

(1) 判断对朗格缪尔等温式和傅劳因德利希等温式中的哪一个符合得更好些？

(2) 若符合朗格缪尔等温式，求常数 b 值；

(3) 样品总表面积为 $6.2\times10^3 cm^2$，试计算每个吸附质分子截面积为若干？

解　(1) 将题给数据整理如下表：

$p/10^4$Pa	1.33	2.67	4.00	5.33	6.67	8.00
$(p/V)/10^4 Pa\cdot cm^{-3}$	10.2	17.8	24.7	32.1	38.1	44.4
$\ln(V/cm^3)$	−2.04	−1.90	−1.82	−1.80	−1.74	−1.72
$\ln(p/Pa)$	9.50	10.2	10.6	10.9	11.1	11.3

以 p/V 对 p 和以 $\ln(V/cm^3)$ 对 $\ln(p/Pa)$ 作图，r(朗)＝0.9992，r(傅)＝0.996，所以符合朗格缪尔等温式。

(2) 由 $\frac{p}{V}$-p 关系得，斜率为 $\frac{1}{V_m}=5.13cm^{-3}$，截距为 $\frac{1}{bV_m}=3.96\times10^4 Pa\cdot cm^{-3}$，所以 $b=1.29\times10^{-4}Pa^{-1}$。

(3) $$A=\frac{S\times22\,400}{V_m\cdot L}$$

$$=\left(\frac{6.2\times10^3\times22\,400\times5.13}{6.02\times10^{23}}\times10^{-4}\right)\times10^{18}nm^2$$

$$=0.118nm^2$$

习题 17 见例题 8-7。

习题 18 为了证实吉布斯公式，有人做了下列实验：在 25℃时配制一浓度为 4.00g・(1000g 水)$^{-1}$的苯基丙酸溶液，然后用特制的刮片机在 310cm^2 的溶液表面上刮下 2.3g 溶液，经分析知表面层与本体溶液浓度差为 1.30×10^{-5}g・(g 水)$^{-1}$。试根据此计算表面吸附量 Γ。另外，已知不同浓度 c 下该溶液的表面张力 σ 为：

c/g・(g 水)$^{-1}$	0.0035	0.0040	0.0045
σ/N・m^{-1}	0.056	0.054	0.052

试用吉布斯公式计算表面吸附量。并比较二者结果。

解 苯基丙酸的摩尔质量 $M=150\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1) $\Gamma=\dfrac{\Delta n}{A}$

$$=[(1.30\times10^{-5}\times2.3/150)/310\times10^{-4}]\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$=6.4\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(2) $\dfrac{\text{d}\sigma}{\text{d}c}=\dfrac{\Delta\sigma}{\Delta c}$

$$=\left(\frac{0.052-0.056}{0.0045-0.0035}\right)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}/\text{g}\cdot(\text{g 水})^{-1}$$

$$=-4.0\text{N}\cdot\text{m}^{-1}/\text{g}\cdot(\text{g 水})^{-1}$$

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{\text{d}\sigma}{\text{d}c}$$

$$=\left[-\frac{4.0\times10^{-3}}{RT}\times(-4.0)\right]\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$=6.5\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

吉布斯公式计算结果与实验结果吻合。

习题 19 有人归纳得到油酸钠水溶液的表面张力 σ 与其浓度 c 成线性关系：

$$\sigma=\sigma^*-bc$$

其中 σ^* 为纯水的表面张力，b 为常数。已知 25℃时，$\sigma^*=0.072\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$，测得油酸钠在溶液表面的吸附量 $\Gamma=4.33\times10^{-6}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$，求此溶液的表面张力。

解 $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}=-b$

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}=\frac{bc}{RT}=4.33\times10^{-6}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

解得

$$bc=0.0107\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$\sigma=\sigma^*-bc=(0.072-0.0107)\mathrm{N\cdot m^{-1}}=0.061\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

习题 20 质量分数为 0.20%的金溶胶，粘度为 1.00mPa·s，已知其粒子半径为 1.30nm，金的密度为 19.3g·cm^{-3}，求此溶胶在 25℃时的渗透压及扩散系数。

解 $M(\text{平均摩尔质量})=\dfrac{4}{3}\pi r^3\rho(\mathrm{Au})L=107\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

$$c=\frac{n}{V}=\frac{0.20\%\cdot\rho(\text{水})}{\bar{M}}=1.87\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$\pi=cRT=46.3\mathrm{Pa}$$

$$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}=1.68\times10^{-10}\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$$

习题 21 已知水晶密度为 2.6g·cm^{-3}，20℃时蒸馏水的粘度为 1.01mPa·s，试求 20℃时直径为 10μm 的水晶粒子在蒸馏水中下降 50cm 所需时间。

解 粒子沉降速率：

$$u=\frac{2}{9}\frac{r^2(\rho-\rho_0)g}{\eta}=8.62\times10^{-5}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

$$t=\frac{h}{u}=\left(\frac{0.50}{8.62\times10^{-5}}\right)\mathrm{s}=5.8\times10^3\mathrm{s}$$

习题 22 一汞溶胶 20℃时，在某高度及比此高出 0.100mm 处每 cm^3 中分别含胶粒 386 个及 193 个。求此汞溶胶粒子的平均

直径。所需数据自查手册。

解　查得 ρ(汞)$=13.55\times10^3\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,溶胶粒子随高度分布为：

$$\ln\frac{n_1}{n_2}=\frac{LV}{RT}(\rho-\rho_0)(h_2-h_1)g$$

解得

$$V=2.27\times10^{-22}\mathrm{m^3}=\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{1}{6}\pi d^3$$

$$d=7.58\times10^{-8}\mathrm{m}$$

习题 23　某溶胶浓度为 $0.20\mathrm{mg\cdot dm^{-3}}$,分散相密度 $2.2\mathrm{g\cdot cm^3}$。在超显微镜下,视野中能分辨出直径 0.04mm、深度 0.03mm 的小体积。数出此小体积中平均含有 8.5 个溶胶粒子,求粒子半径。

解　每个粒子体积:$V=\dfrac{4}{3}\pi r^3=\dfrac{c}{\rho\cdot N}V$(视野)

$$V=\left[\frac{0.20\times10^{-3}}{2.2\times10^3\times8.5}(\pi\times(2\times10^{-5})^2\times3\times10^{-5})\right]\mathrm{m^3}$$

$$=4.03\times10^{-22}\mathrm{m^3}$$

$$r=\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}=4.58\times10^{-8}\mathrm{m}$$

习题 24　有粒子半径为 30mm 的金溶胶,在重力场中达到沉降平衡后,在高度相差 0.10mm 的某指定体积中,粒子数分别为 277 个和 166 个。已知 20℃时金的密度为 $19.3\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$,分散介质密度为 $1.00\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$,试计算阿佛加德罗常数 L。

解　根据粒子的高度分布关系式：

$$\ln\frac{n_1}{n_2}=\frac{LV}{RT}(\rho-\rho_0)(h_2-h_1)g$$

$$=\frac{L\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{RT}(\rho-\rho_0)\Delta hg$$

解得

$$L=6.2\times10^{23}\text{mol}^{-1}$$

习题 25 由电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶在电压为 210V，两极距离为 38.5cm 时，通电 2172s，引起溶胶界面向正极移动 3.20cm。已知溶胶的相对介电常数 $D_r=81.1$，粘度 $\eta=1.03\text{mPa}\cdot\text{s}$，求算此溶胶的电动电势。

解 $$\zeta=\frac{\eta u}{\varepsilon_0 D_r E}=\left(\frac{1.03\times10^{-3}\times3.20\times10^{-2}/2172}{8.85\times10^{-12}\times81.1\times210/0.385}\right)\text{V}$$

$$=3.88\times10^{-2}\text{V}$$

习题 26 (1)玻璃微粒悬浮在水中($\eta=1\text{mPa}\cdot\text{s}$)，在电势梯度为 $6\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$时以 $2.10\times10^{-3}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$的速度移动，求算玻璃-水界面的电动电势。(2)采用(1)中的电动电势数值，求算在电势梯度为 $1\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$时，由于电渗作用水流过半径为 0.05cm 的玻璃毛细管的速度应为若干？(用 $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$表示)

解 (1)取 $D_r=80$(水的相对介电常数)

$$\zeta=\frac{\eta u}{\varepsilon_0 D_r E}=\frac{1\times10^{-3}\times2.10\times10^{-5}}{8.85\times10^{-12}\times80\times6\times10^{-2}}=4.9\times10^{-2}\text{V}$$

(2) $$u=\frac{\zeta\varepsilon_0 D_r E}{\eta}=\frac{u(1)}{E(1)}E(2)$$

$$=\left(\frac{2.10\times10^{-3}\times1}{6}\right)\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=3.5\times10^{-4}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v=uA=(3.5\times10^{-4}\times3.14\times0.05^2)\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=3\times10^{-6}\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

习题 27 下列电解质对某溶胶的聚沉值 c(单位为 $\text{m mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)分别为：

$c(Na_2SO_4)=590$；$c(NaNO_3)=300$；$c(MgCl_2)=50$；$c(AlCl_3)=1.5$

问此溶胶的电荷是正还是负？

解 聚沉值随正离子价数增加而显著降低，故溶胶带负电荷。

习题 28 有一 $Al(OH)_3$ 溶胶，在加入 KCl 使其浓度为 80 m mol · dm^{-3}时，恰能聚沉；加入 $K_2C_2O_4$ 浓度为 0.4m mol · dm^{-3}时恰能聚沉。(1)$Al(OH)_3$ 溶胶的电荷是正还是负？(2)为使溶胶聚沉，大约需要 $CaCl_2$ 的浓度为多少？

解 (1) 聚沉值随负离子价数增加而显著降低，故 $Al(OH)_3$ 为正溶胶。

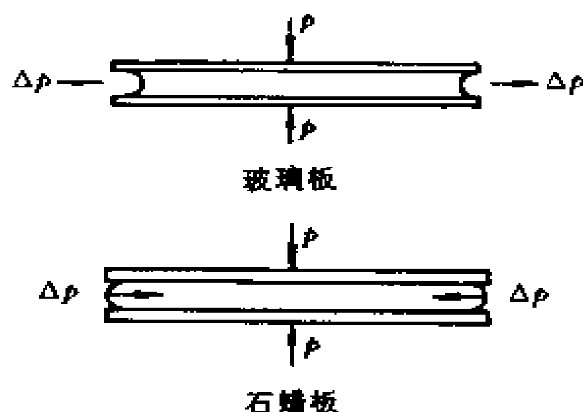
(2) Cl^- 的聚沉值为 80m mol · dm^{-3}，则 $CaCl_2$ 浓度应为 40 m mol · dm^{-3}。

习题 29 见例题 8-8。

8.4 思考题解答

1. 已知水在两块玻璃板间形成凹液面，而在两块石蜡板间形成凸液面。试解释为什么两块玻璃间放一点水后很难拉开，而两块石蜡板之间放一点水后很容易拉开。

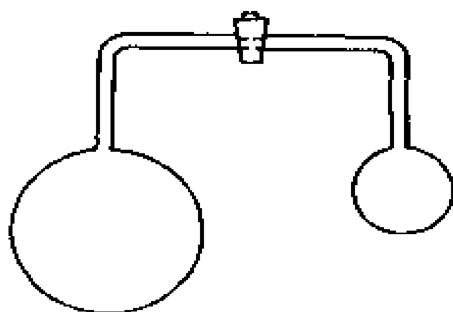
解 水在两玻璃板和两石蜡板间的状态如右图。对玻璃板，附加压力 Δp 指向液体外部，说明液体压力小于外压力，且两板越靠近，此压力差越大，使两板难以拉开。石蜡板的情况相反，液体压力大于外压力，易于拉开。



2. 如右图，在一玻璃管两端各有一大小不等的肥皂泡。当开启活塞使两泡相通时，试问两泡体积将如何变化？为什么？

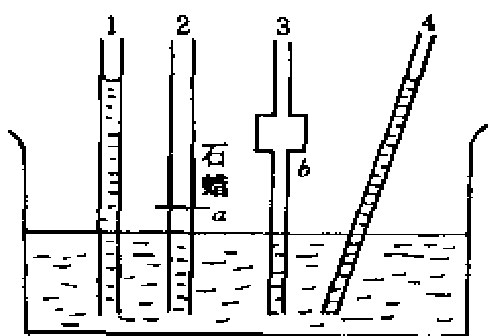
解 开启活塞后，大泡将变大，小泡将变小。活塞关闭时，由于肥皂泡膜产生附加压力，$\Delta p = p_{内} - p_{外} = \frac{4\sigma}{r}$。泡的半径 r 越小，附

加压力越大，而大、小泡的 $p_{外}$ 是相同的，故小泡内空气压力大于大泡内空气压力。因此，打开活塞后，小泡内空气就流向大泡，导致小泡变成更小，大泡变成更大。当小泡收缩至其半径等于玻璃管口半径时，r 最小，若再收缩，其曲率半径反而增大。所以当小泡收缩至其曲率半径与大泡半径相等时，停止收缩。



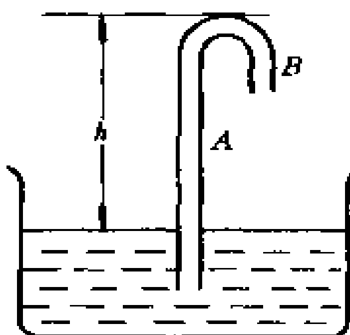
3. 如下图，试标出玻璃毛细管 2～4 中水面位置及凸凹情况。玻璃管 1 水面的高度是平衡位置，四支毛细管直径相同。

解 2 管中水面只能上升到 a 处，凹液面；3 管中水面上升至 b 处，凹液面；4 管中的水面垂直高度同 1 管，凹液面。



4. 如右图，玻璃毛细管 A 插入水中后，水面上升高度应能超过 h，因此推断水会从弯口 B 处不断滴出，于是便可构成第一类永动机。如此推想是否合理？为什么？

解 不合理。由于毛细管上方弯曲，当液面上升到顶端后，又沿弯管下降到弯口 B 处。液面下降时，由于弯曲部分液体受到重力作用，使凹液面的曲率半径由 r 增大到 r'，故附加压力也相应减小到 $\Delta p'=\frac{2\sigma}{r'}$。到 B 处，$\Delta p'$ 与 B 处高度的液柱的静压力达到平衡，曲率不再变化（仍是凹液面）。故水滴不会落下。



5. 试判断分散度很高的细小固体颗粒的熔点比普通晶体熔点要高些、低些、还是一样？为什么会有过冷液体不凝固的现象？

解 因为细小固体颗粒比大颗粒具有更高的表面能，在较低的温度下即可达到晶体熔化所需的能量，故细小颗粒的熔点比普通晶体熔点要低些。

液体在凝固时首先形成极细小的晶核，而小晶核的熔点低于正常熔点。故在正常凝固点时，不能形成小晶核，必须在更低的温度下才能形成，这就是过冷液体不凝固的现象。

6. 将水滴在洁净的玻璃上，水会自动铺展开来，此时水的表面积不是变小而是变大，这与液体有自动缩小其表面积的趋势是否矛盾？请说明理由。

解 不矛盾。液体力图缩小其表面积，是为了降低系统的表面自由能。当液体润湿固体，并在固体表面铺展开时，液-固界面和液-气界面都增加了，但固-气界面却缩小了。由于铺展时 $\sigma_{s\text{-}g}>\sigma_{l\text{-}s}+\sigma_{l\text{-}g}$，系统的总界面自由能还是减小了，因此两者不矛盾。

7. 有体积各为 $100dm^3$ 和 $10dm^3$、内含同种气体各 100mg 和 10mg 的同温容器各一个，分别加入 1g 活性炭时，哪一容器中气体被吸附得多？为什么？

解 吸附剂都是 1g，则在温度一定时吸附量只取决于吸附质的分压力。设大容器中吸附了 $x$mg 气体，小容器中吸附了 $y$mg 气体，则达平衡时，两容器的压力相等（未达饱和吸附），即：

$$p=\frac{(100-x)RT}{M\times100}=\frac{(10-y)RT}{M\times10}$$

解得

$$x=10y$$

因此大容器中将有更多的气体被吸附。

8. 自行查找数据，试判断在 15℃时用活性炭吸附乙烯、乙烷、正戊烷、氩、氮、氯等气体，其中哪种气体最易被吸附？

解 查得各物质的沸点如下：

氩：—185.9℃；氮：—195.8℃；氯：—34.6℃；

乙烯：—103.7℃；乙烷：—88.6℃；正戊烷：36.1℃。

其中正戊烷沸点最高，故最易被吸附。

9. 试根据热力学原理推断气体在固体表面的吸附过程一定放热。

解 等温等压下，吸附过程降低了系统的表面能，即 $\Delta G<0$，同时吸附过程中气体运动由三维空间局限到固体表面的二维空间，混乱度减小，故 $\Delta S<0$。$\Delta H=\Delta G+T\Delta S$ 也小于零，所以，吸附过程一定放热。

10. 在两个充有 $0.001mol\cdot dm^{-3}KCl$ 溶液的容器之间是一个 AgCl 多孔塞，塞中细孔道充满了 KCl 溶液，在多孔塞两侧放两个电极接直流电源。问溶液将向什么方向移动？当以 $0.1mol\cdot dm^{-3}KCl$ 代替 $0.001mol\cdot dm^{-3}KCl$ 溶液时，溶液在相当电压之下流动速度变快还是变慢？如果用 $AgNO_3$ 溶液代替 KCl 溶液液体流动方向又怎样？

解 根据法扬司规则，AgCl 毛细孔道中将优先吸附 Cl^- 而带负电，液相则带正电，故在电场中溶液向负极移动。

当以浓 KCl 溶液代替稀 KCl 溶液时，分散层厚度将变小，ζ 电势降低，所以在同样电压之下溶液移动速度将变慢。

如果以 $AgNO_3$ 溶液代替 KCl 溶液，则 AgCl 优先吸附 Ag^+ 而带正电，液相带负电，在电场中溶液将向正极移动。

11. 有一金溶胶，先加明胶溶液再加 NaCl 溶液，与先加 NaCl 溶液再加明胶相比较，其结果有何不同？

解 先加明胶，则可对金溶胶起保护作用，致使加入 NaCl 时不会聚沉；若先加 NaCl，则溶胶聚沉，再加明胶也无济于事。

12. 有人用 $0.05mol\cdot dm^{-3}NaI$ 与 $0.05mol\cdot dm^{-3}AgNO_3$ 溶液缓慢混合以制备 AgI 溶胶。为了净化此溶胶，小心地将其放置在渗析池中，渗析液蒸馏水的水面与溶液液面相平。结果发现，先是溶液液面逐渐上升，随后又自动下降。试解释此现象的原因。

解 渗析之初，渗析液中水的化学势大于溶胶中水的化学势，故渗析液中水分子透过薄膜向溶液迁移，同时溶液中的电解质离

子也透过薄膜向渗析液迁移，其结果是溶液液面上升。随着渗析的进行，溶胶中离子浓度降低，渗透压降低；相反，渗析液中离子浓度增加，渗透压升高。于是原先升高的溶胶液面在重力作用下复又下降。

第九章　化学动力学基本原理

9.1　内 容 提 要

9.1.1　反应速率

(1) 反应速率的定义：

$$J \xlongequal{\text{def}} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \tag{9-1}$$

式中ξ为反应进度，n_i是参与反应的物质i的物质的量，ν_i是物质i的反应计量系数，对反应物取负值，对产物取正值。如此定义的反应速率与物质i的选择无关，而且无论反应进行的条件如何，总是严格的、正确的。

(2) 单位体积的反应速率r

对于体积一定的密闭系统：

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V\nu_i}\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{d[i]}{dt} \tag{9-2}$$

式中$[i]=c_i=n_i/V$，表示参与反应的物质i的浓度。按(9-2)式表示的反应速率与物质i的选择无关。

(3) 反应速率的经验表述

对于体积一定的密闭系统，人们常常直接采用物质i的浓度随时间的变化率来表示反应速率，即：

$$r = \frac{dc_i}{dt} = \frac{d[i]}{dt} \tag{9-3}$$

对于气相反应，有时也采用物质i的分压力随时间的变化率来表

示反应速率，即：

$$r' = \frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} \qquad (9\text{-}4)$$

按(9-3)、(9-4)式表示反应速率比较简便，且亦能反映出反应进度随时间变化的规律，因此经常被采用。但值得注意的是，如此表示的反应速率与物质 i 的选择有关。

9.1.2 反应速率公式

(1) 反应速率公式的经验表述

反应速率 r 与参与反应各物质(反应物、产物或催化剂等)浓度 c_i 的函数关系 $r=f(c_i)$，或者各物质浓度 c_i 与时间 t 的函数关系 $c_i=f(t)$，都称为反应速率公式，前者是微分形式，后者是积分形式。

(2) 反应级数

对于速率公式可以表达为下列形式的反应：

$$r=k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}\cdots \qquad (9\text{-}5)$$

式中浓度项的指数 α、β、…分别称为参与反应各物质 A、B、…的反应级数，各指数之和 n 称为整体反应的级数，即：

$$n=\alpha+\beta+\cdots \qquad (9\text{-}6)$$

凡是反应速率仅与反应物浓度有关，而且反应级数，无论是 α、β、…或 n 都只是零或正整数的反应，统称为简单级数反应。简单反应都是简单级数反应，但简单级数反应不一定就是简单反应。

(3) 质量作用定律

在一定温度下，基元反应的速率仅与反应物浓度有关，其速率公式的微分形式均符合(9-5)式，而且式中浓度项的指数 α、β、…均与反应方程式中的计量数相同。这种简单的关系称为“质量作用定律”。严格而论，质量作用定律只适用于基元反应。简单反应仅包含一个基元反应，故质量作用定律亦可直接应用，但不能直接应用于复合反应，然而对于组成复合反应的任何一步基元反应，质量

作用定律依然适用。

9.1.3 简单级数反应的速率公式

简单级数反应的速率公式及其特点汇集于表 9-1。

表 9-1 简单级数反应的速率公式

级数	反应类型	速率公式		半衰期	k 的
		微分式	积分式	$t_{1/2}$	量纲
0	表面催化反应	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_0$	$x=k_0t$	$\frac{a}{2k_0}$	(浓度)·(时间)$^{-1}$
1	$A \longrightarrow P$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(a-x)$	$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	(时间)$^{-1}$
2	$2A \longrightarrow P$ $A+B \rightarrow P$ $(a=b)$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_2(a-x)^2$	$\frac{x}{a(a-x)}=k_2t$	$\frac{1}{ak_2}$	(浓度)$^{-1}$·(时间)$^{-1}$
	$A+B \rightarrow P$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ $=k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=k_2t$	/	
3	$3A \longrightarrow P$ $A+B+C \rightarrow P$ $(a=b=c)$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_3(a-x)^3$	$\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}=2k_3t$	$\frac{3}{2k_3a^2}$	(浓度)$^{-2}$·(时间)$^{-1}$
n $(n\neq 1)$	$nA \longrightarrow P$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k(a-x)^n$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}$ $=(n-1)kt$	$\frac{k'}{a^{n-1}}$	(浓度)$^{1-n}$·(时间)$^{-1}$

表中 a、b 分别表示反应物 A 和 B 的起始浓度，x 表示反应物消耗的浓度。

9.1.4 浓度对反应速率的影响——反应级数的测定

利用速率公式的积分式的特征确定反应级数的方法称为积分法，常用的有尝试法、作图法和半衰期法，如

$$n=1+\frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)} \quad \text{(半衰期法)} \tag{9-7}$$

利用速率公式微分形式的特点确定反应级数的方法称为微分法，常用的有作图法和过量浓度法（或称孤立法）。

9.1.5 温度对反应速率的影响——阿累尼乌斯(Arrhenius)公式

微分式：$\dfrac{\mathrm{d}\ln k/[k]}{\mathrm{d}T}=\dfrac{E_a}{RT^2}$ (9-8)

积分式：$\ln k/[k]=-\dfrac{E_a}{RT}+B$

$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

指数式：$k=A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

式中$[k]$表示为速率常数k的单位。对整体反应而言，E_a称为表观活化能。

9.1.6 反应速率理论

(1) 碰撞理论的基本公式：

$$k=LZ^0\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \tag{9-9}$$

其中E_c称为反应的临界能(或阈能)，$E_a=E_c+\dfrac{1}{2}RT$。Z^0称为频率因子，对于不同分子之间的碰撞

$$Z_{AB}^0=\pi d_{AB}^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{9-10}$$

对于同种分子之间的碰撞：

$$Z_{AA}^0=\frac{1}{2}Z_{AB}^0=2d_{AA}^2\left(\frac{\pi RT}{M_A}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$k=LZ^0\mathrm{e}^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{9-11}$$

(2) 过渡态理论又称为活化络合物理论、绝对反应速率理论。其基本公式为：

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^\ominus)^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\neq}^\ominus}{RT}\right) \tag{9-12}$$

其中　$\Delta H_{m}^{\neq}=E_a-nRT$。　　(9-13)

对液相反应：$n=1$，对气相反应：n 为反应分子数。

9.2　例题分析

例题 9-1　气相基元反应 $2A \longrightarrow P$ 在温度恒定为 500K 的定容反应器中进行，其反应速率可以表示为 $-\frac{dc_A}{dt}=k_c c_A^2$，也可表示为 $-\frac{dp_A}{dt}=k_p p_A^2$，已知 $k_c=8.20\times10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，求 k_p。

解　设气体 A 为理想气体，在 T、V 恒定条件下，根据 $c_A=\frac{n_A}{V}=\frac{p_A}{RT}$，将其代入 $-\frac{dc_A}{dt}=k_c c_A^2$，得：

$$r=-\frac{dc_A}{dt}=-\frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt}=k_c\left(\frac{p_A}{RT}\right)^2$$

即

$$r'=-\frac{dp_A}{dt}=\frac{k_c}{RT}p_A^2=k_p p_A^2$$

所以

$$k_p=\frac{k_c}{RT}=(8.20\times10^{-6}/8.314\times500)\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=1.97\times10^{-9}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

本题亦可推广到理想气体的 n 级简单级数反应：

$$k_p=k_c(RT)^{1-n}$$

例题 9-2　当反应 $A \longrightarrow$ 产物的级数为分数（$n\neq1$ 而是分数）时，试证明有下列公式存在：$\frac{1}{[A]^{n-1}}-\frac{1}{[A_0]^{n-1}}=(n-1)kt$。（《物理化学简明教程》第九章思考题 1）

证　速率公式的微分形式为：

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^n$$

分离变量可得：

$$-\frac{d[A]}{[A]^n}=k dt$$

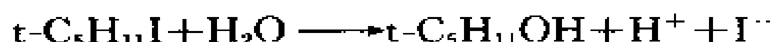
对上式积分，$t=0$ 时，$[A]=[A_0]$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}}-\frac{1}{[A_0]^{n-1}}\right)=kt$$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}}-\frac{1}{[A_0]^{n-1}}=(n-1)kt$$

上式即为表 9-1 中 n 级反应速率公式的积分形式。

例题 9-3 叔戊烷基碘在乙醇水溶液中水解：



$$t\text{-}C_5H_{11}I+H_2O \longrightarrow t\text{-}C_5H_{11}OH+H^++I^-$$

随着反应的进行，离子的浓度增大，反应系统的电导也将增大。测得不同时刻反应系统的电导 G 值如下表所列。

t/min	0.0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	∞
$G/10^{-3}$s	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

(1)证明此为一级反应；(2)求实验温度下的速率常数。(《物理化学简明教程》第九章习题 10)

解 $t\text{-}C_5H_{11}I+H_2O \longrightarrow t\text{-}C_5H_{11}OH+H^++I^-$ （表观一级反应）

$t=0$:	G_0	a	0	
$t=t$:	G_t	$(a-x)$	x	$x\propto(G_t-G_0)$
$t=\infty$:	G_∞	0(完全水解)	a	$a\propto(G_\infty-G_0)$

根据一级反应速率公式：$\ln\frac{a-x}{a}=-k_1t$，可得：

$$\ln\left(\frac{G_\infty-G_t}{G_\infty-G_0}\right)=-k_1t$$

将题给数据整理成下表

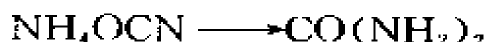
t/min	0.0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0
$\ln(G_\infty-G_t)/[G]$	−4.59	−4.74	−5.05	−5.48	−6.15	−6.76

(1) 以 $\ln(G_\infty - G_t)/[G]$ 对 t 作图得直线，相关系数 $r=0.9999$，所以为一级反应。

(2) 直线斜率为 $-9.8\times10^{-2}\,\text{min}^{-1}$，所以 $k_1=9.8\times10^{-2}\,\text{min}^{-1}$。

本题亦可利用公式 $k_1=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{G_\infty-G_0}{G_\infty-G_t}$ 求出各时刻的 k_1。

例题 9-4 氰酸铵在水溶液中转化为尿素的反应为：



$$NH_4OCN \longrightarrow CO(NH_2)_2$$

测得下列数据，试确定反应级数。

a(初始浓度)/(mol·dm^{-3})	0.05	0.10	0.20
$t_{1/2}$(半衰期)/h	37.03	19.15	9.45

解 根据表 9-1 中的半衰期的特点可知，一级反应的半衰期与起始浓度无关，零级反应的 $t_{1/2}$ 与起始浓度成正比；二级反应的 $t_{1/2}$ 与起始浓度成反比。从题给数据看出，$t_{1/2}$ 随起始浓度增加而减少，则一定不是一级和零级反应，现在只要验证 $t_{1/2}\propto\dfrac{1}{[A_0]}$，计算结果如下：

$$t_{1/2} \quad : \quad 37.03 \quad : \quad 19.15 \quad : \quad 9.45 \qquad =4:2:1$$

$$\frac{1}{[A_0]} \quad : \quad \frac{1}{0.05} \quad : \quad \frac{1}{0.10} \quad : \quad \frac{1}{0.20} \qquad =4:2:1$$

所以为二级反应。

或者应用公式：$n=1-\dfrac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln([A_0]/[A_0]')}$

$$n=1-\frac{\ln(19.15/37.03)}{\ln(0.1/0.05)}=1.95\approx2$$

$$n=1-\frac{\ln(9.45/37.03)}{\ln(0.20/0.05)}=1.99\approx2$$

例题 9-5 994K 时，反应 $6NO(g)+4NH_3(g)\longrightarrow5N_2(g)+6H_2O$ 是不可逆反应，实验测得下列数据：

$p_0(NO)=2.66\times10^4$Pa		$p_0(NH_3)=1.97\times10^4$Pa	
$p_0(NH_3)$/Pa	r_0/Pa·s^{-1}	$p_0(NO)$/Pa	r_0/Pa·s^{-1}
1.13×10^4	0.173	9.46×10^3	0.186
2.76×10^3	0.0467	2.61×10^4	0.320

试确定该反应对 NO 和 NH_3各为几级反应，并导出该反应的速率微分公式。

解 设反应速率方程为：

$$r'=k_p p(NO)^{\alpha} p(NH_3)^{\beta}$$

则

$$\ln(r'/\mathrm{Pa\cdot s^{-1}})=\ln(k_p/[k_p])+\alpha\ln(p(NO)/\mathrm{Pa})+\beta\ln(p(NH_3)/\mathrm{Pa})$$

取 $p_0(NO)$相同时的两次实验数据 $p_0(NH_3)$、r_0代入上式，得：

$$\beta=\frac{\ln(r'_0/r''_0)}{\ln(p'_0(NH_3)/p''_0(NH_3))}=\frac{\ln(0.173/0.0467)}{\ln(1.13\times10^4/2.76\times10^3)}=0.93\approx1$$

同理，取 $p_0(NH_3)$相同的两次实验数据代入上式，得：

$$\alpha=\frac{\ln(r'_0/r''_0)}{\ln(p'_0(NO)/p''_0(NO))}=\frac{\ln(0.186/0.320)}{\ln(9.46\times10^3/2.61\times10^4)}=0.53\approx\frac{1}{2}$$

所以其速率方程的微分形式为：

$$r'=k_p p(NO)^{\frac{1}{2}} p(NH_3)$$

将上面四组实验数据 $p_0(NO)$、$p_0(NH_3)$、r_0分别代入上式，得到 k_p分别为 9.39×10^{-8}、1.04×10^{-7}、9.71×10^{-8}、$1.01\times10^{-7}\mathrm{Pa^{-\frac{1}{2}}\cdot s^{-1}}$。比较以上四个速率常数值，基本一致，说明所得速率方程正确。k_p(平均)$=9.90\times10^{-8}\mathrm{Pa^{-\frac{1}{2}}\cdot s^{-1}}$。

例题 9-6 25℃时对气相反应 A(g)+B(g)⟶P(g)进行动力学研究。第一次实验取 $p_{A,0}=1.00\times10^2$Pa，$p_{B,0}=1.00\times10^4$Pa，依据所测数据以 $\ln p_A$ 对 t 作图得一直线，并知 A 反应掉一半需用时间 10s，第二次实验取 $p_{A,0}=p_{B,0}=5.00\times10^3$Pa，以 $\ln p_A$ 对 t 作图也得直线。(1)已知该反应的速率方程形式为 $r'=k_p p_A^{\alpha} p_B^{\beta}$，求 α、β 及 k 值；(2)第三次实验取 $p_{A,0}=1.00\times10^4$Pa，$p_{B,0}=1.00\times$

10^2Pa，预计 B 反应掉一半所需时间多少秒？

解 （1）第一次实验中 $p_B \gg p_A$，故速率方程可化为：

$$r' = k_p p_A^{\alpha} p_B^{\beta} = k_p' p_A^{\alpha}，其中\ k_p' = k_p p_B^{\beta}$$

实验测得 $\ln p_A$-t 图呈直线关系，这是一级反应的特征，所以 $\alpha = 1$，且半衰期与速率常数的关系为：

$$k_p' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \left(\frac{0.693}{10}\right)\text{s}^{-1} = 6.93 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$$

第二次实验 $p_{A,0} = p_{B,0}$，故 $p_A = p_B$，其速率方程可化为：

$$r' = k_p p_A p_B^{\beta} = k_p p_A^{\beta+1}$$

实验测得 $\ln p_A$-t 图仍呈直线关系，仍为一级反应，即 $\beta + 1 = 1$，$\beta = 0$。

$$k_p = k_p'/p_B^{\beta} = k_p' = 6.93 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$$

所以，该反应速率方程为 $r' = k_p p_A$。

（2）第三次实验，$p_{B,0} = 1.00 \times 10^2$Pa，B 消耗一半即消耗 50Pa，由反应方程式可见 B 消耗 50Pa，同时 A 亦消耗 50Pa，余下的 $p_A = 9.95 \times 10^3$Pa。由速率方程 $r' = -\frac{\text{d}p_A}{\text{d}t} = k_p p_A$ 的积分式得：

$$t = \frac{1}{k_p}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A} = \left(\frac{1}{6.93 \times 10^{-2}}\ln\frac{1.00 \times 10^4}{9.95 \times 10^3}\right)\text{s} = 0.072\text{s}$$

本题(2)也可从另一角度分析。因为 $p_A \gg p_B$，速率方程可化为：

$$r' = -\frac{\text{d}p_B}{\text{d}t} = k_p p_{A,0} = k_p^{*}$$

对 B 来说，这是零级反应，从其速率方程的积分形式（或零级反应的半衰期公式）可求得 t：

$$t = \frac{p_{B,0}}{2k_p^{*}} = \frac{p_{B,0}}{2k_p p_{A,0}} = \left(\frac{1.00 \times 10^2}{2 \times 6.93 \times 10^{-2} \times 1.00 \times 10^4}\right)\text{s} = 0.072\text{s}$$

例题 9-7 气相反应 $2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$，已知 300K 时，当 2.00mol NO_2 和 3.00mol F_2 在 400dm^3 的反应釜中混合，$k = 38.0$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}，反应速率方程为 $r = k[NO_2][F_2]$，试计算 10s 后 NO_2、F_2、NO_2F 在反应釜中物质的量。

解 反应速率中的物质 i 可以是反应物或产物中的任一物质，可以以浓度表示，也可以物质的量表示，即：

$$r=\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\nu_i V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \quad ①$$

题给速率公式亦可化为：

$$r=k[NO_2][F_2]=k\,\frac{n(NO_2)}{V}\cdot\frac{n(F_2)}{V}=\frac{k}{V^2}n(NO_2)n(F_2)$$

则

$$\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=\frac{k}{V}n(NO_2)n(F_2) \quad ②$$

设 10s 时生成 NO_2F 的物质的量为 x，则此时 $n(NO_2)=(2.00\mathrm{mol}-x)$，$n(F_2)=\left(3.00\mathrm{mol}-\frac{x}{2}\right)$，速率公式为：

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{k}{V}(2.00\mathrm{mol}-x)\left(3.00\mathrm{mol}-\frac{x}{2}\right) \quad ③$$

即

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{k}{V}(2.00\mathrm{mol}-x)(6.00\mathrm{mol}-x)$$

分离变量后积分得：

$$\frac{1}{(2.00-6.00)\mathrm{mol}}\ln\frac{6.00(2.00-x)}{2.00(6.00-x)}=\frac{kt}{V}$$

$$=\left(\frac{38.0\times10}{400}\right)\mathrm{mol}^{-1}$$

$$x=1.97\mathrm{mol}$$

即 10s 后 $n(NO_2F)=1.97\mathrm{mol}$，$n(NO_2)=0.03\mathrm{mol}$，$n(F_2)=2.01\mathrm{mol}$。

注意②式 $\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=\frac{k}{V}n(NO_2)n(F_2)$ 中 i 可以是 NO_2、F_2 或 NO_2F 任一个。上面计算时，i 取的是 NO_2F（产物），所以 $\nu_i=2$；如果取反应物 F_2，则 $\nu_i=-1$，速率公式为：

$$\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}n(F_2)}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}(3-x/2)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}x}{2\mathrm{d}t}$$

与③式相同。

例题 9-8 实验发现，在等温条件下 NO 分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与 NO 的初始压力 p_i 成反比。不同温度时测得如下数据：

t/℃	694	757	812
p_i/kPa	39.20	48.00	46.00
$t_{1/2}$/s	1520	212	53

试求：(1) 反应在 694℃时的速率常数；(2) $t=t_{1/2}$ 时反应混合物中 N_2 的物质的量分数；(3) 活化能（《物理化学简明教程》第九章习题 26）。

解 根据题意，由二级反应半衰期公式 $t_{1/2}=\dfrac{1}{k_p p_0}$ 得：

(1) $k_p(967\text{K})=\dfrac{1}{(1520\times 39.20\times 10^3)}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=1.678\times 10^{-8}$ $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$；

(2) 由反应式 $NO(g)\longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 可知，在等温等容条件下，系统总压力不变，即 p（总）$=p_i$。当 $t=t_{1/2}$ 时，NO 的压力为 $p_i/2$，故 $p(N_2)=p_i/4$，所以：

$$x(N_2)=\frac{p(N_2)}{p\,(\text{总})}=\frac{p_i}{4p_i}=0.25$$

(3) 同(1)的方法，可计算出：

$k_p(1030\text{K})=9.827\times 10^{-8}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$k_p(1085\text{K})=4.102\times 10^{-7}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

根据阿累尼乌斯公式：

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}$$

分别代入前两组和后两组数据，得：

$E_a(1)=232\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_a(2)=241\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

E_a(平均)$=237\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

例题 9-9 反应 $NO_2\longrightarrow NO+\frac{1}{2}O_2$，经实验确定其速率方程

为：

$$-\frac{d[NO_2]}{dt}=k[NO_2]^2$$

其中速率常数 k 与热力学温度 T 的关系为：

$$\ln(k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})=-\frac{12.6\times10^3}{T/\text{K}}+20.26$$

(1) 400℃时，求起始压力为 2.50×10^4Pa 的 NO_2在密闭定容反应器中反应至总压力达到 3.10×10^4Pa 所需时间；

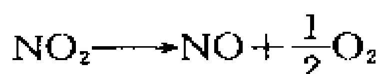
(2) 求该反应的表观活化能 E_a和指前因子 A 的值。

解　(1) 673K 时，反应的速率常数为：

$$\ln(k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1})=-\frac{12.6\times10^3}{673}+20.26=1.538$$

$$k=4.65\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

设参加反应的气体均为理想气体，由反应方程式可分析系统压力随反应的变化：



$$NO_2 \longrightarrow NO+\frac{1}{2}O_2$$

$t=0$：p_0　　0　　0

t：　p　　p_0-p　　$\frac{1}{2}(p_0-p)$

$$p(\text{总})=\frac{3}{2}p_0-\frac{1}{2}p=3.10\times10^4\text{Pa}$$

$$p(NO_2)=p=3p_0-2p(\text{总})$$

$$=(3\times2.50\times10^4-2\times3.10\times10^4)\text{Pa}=1.30\times10^4\text{Pa}$$

由二级反应速率公式 $-\frac{dp(NO_2)}{dt}=k_p p^2(NO_2)$得：

$$t=\frac{1}{k_p}\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)$$

其中　$k_p=\frac{k_c}{RT}$(见例题 9-1)。

$$t=\frac{RT}{k_c}\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)=\frac{8.314\times673}{4.65\times10^{-3}}\left(\frac{1}{1.30\times10^4}-\frac{1}{2.50\times10^4}\right)\text{s}$$

$$=44.4\text{s}$$

(2) 阿累尼乌斯公式的积分式 $\ln(k/[k]) = -\frac{E_a}{RT} + B$，与题给速率常数与温度的关系式相比较可知：

$$E_a = 12.6 \times 10^3 \times R = 104.8 \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$B = \ln(A/\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}) = 20.26$$

所以

$$A = 6.29 \times 10^8 \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$$

例题 9-10 假定 $2NO + O_2 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$ 的正、逆向反应都是基元反应；正、逆向速率常数分别为 k_+ 和 k_-，实验测得下列数据：

T/K	600	645
$k_+/\mathrm{mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot min^{-1}}$	6.63×10^5	6.52×10^5
$k_-/\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot min^{-1}}$	8.39	40.7

试求：(1)600K 及 645K 时反应的平衡常数 K_c；(2)正向反应 $\Delta_r U_m$ 及 $\Delta_r H_m$；(3)正、逆向反应活化能 E_+ 及 E_-；(4)判断原假定是否正确。(《物理化学简明教程》第九章习题 25)

解 (1) 根据题意，正、逆向反应都是基元反应：

$$r_+ = k_+[NO]^2[O_2], r_- = k_-[NO_2]^2$$

反应平衡时，$r_+ = r_-$，所以：

$$K_c = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

所以

$$K_c(600\mathrm{K}) = \frac{k_+(600\mathrm{K})}{k_-(600\mathrm{K})} = \left(\frac{6.63 \times 10^5}{8.39}\right) \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3}$$

$$= 7.90 \times 10^4 \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3}$$

$$K_c(645\mathrm{K}) = \left(\frac{6.52 \times 10^5}{40.7}\right) \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3}$$

$$= 1.60 \times 10^4 \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3}$$

(2) 根据热力学的结论，平衡常数 K_c 与温度的关系为：

$$\frac{d\ln(K_c/[K_c])}{dT} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)}=\frac{\Delta_r U_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

将 K_c与j T 的数据代入上式，得：

$$\Delta_r U_m=-114\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因为 $$\Delta_r H_m=\Delta_r U_m+(\Delta\nu)RT=\Delta_r U_m-RT$$

所以

$$\frac{\text{d}\ln(K_c/[K_c])}{\text{d}T}=\frac{\Delta_r H_m+RT}{RT^2}=\frac{\Delta_r H_m}{RT^2}+\frac{1}{T}$$

$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)+\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_r H_m=-119\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 由阿累尼乌斯公式 $\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$：

$$\ln\frac{k_+(T_2)}{k_+(T_1)}=\frac{E_+}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{6.52\times10^5}{6.63\times10^5}=\frac{E_+}{8.314}\left(\frac{1}{600}-\frac{1}{645}\right)$$

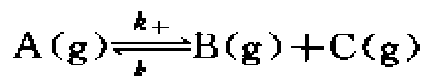
$$E_+=-1.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理

$$E_-=113\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 托尔曼曾用统计力学证明，对基元反应来说，活化能是活化分子的平均能量与所有分子平均能量之差，可用下式表示：$E_a=\langle E^*\rangle-\langle E\rangle$。即基元反应的活化能一定大于零。本题解得 $E_+<0$，说明正向反应不是基元反应。既然正向反应不是基元反应，则逆向反应亦不是基元反应，因此原假定不正确。

例题 9-11 某气相 1-2 级对峙反应：



$$A(g)\underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}}B(g)+C(g)$$

298K 时，$k_+=0.20\text{s}^{-1}$，$k_-=5.0\times10^{-9}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，当温度升高到 310K 时，$k_+$和 k_- 均增大一倍。试求算：(1)该反应在 298K 时的 $K^\ominus$；(2)正、逆向反应的活化能；(3)总反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$；(4)298K 时，

若反应物 A 的起始压力 $p_{A,0}=1.0\times10^5$Pa，则当总压力达到 1.5 $\times10^5$Pa 需多少时间？（《物理化学简明教程》第十章习题 10）

解 （1）从题给 k_- 的单位看出，速率常数不是 k_c，而是 k_p。由平衡常数与速率常数的关系可知

$$K_p=\frac{k_{p,+}}{k_{p,-}}=\left(\frac{0.20}{5.0\times10^{-9}}\right)\text{Pa}=4.0\times10^7\text{Pa}$$

$$K^\ominus=K_p(p^\ominus)^{-\Delta\nu}=K_p/p^\ominus=395$$

（2）由阿累尼乌斯公式：

$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

当温度由 298K 升高到 310K 时，k_+ 和 k_- 均增大一倍，即：

$$E_+=E_-=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln2=44.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（3）由平衡常数和温度的关系式：

$$\frac{\text{d}\ln K^\ominus}{\text{d}T}=\frac{\Delta_rH_m}{RT^2}$$

代入 $K_p=\frac{k_{p,+}}{k_{p,-}}$：

$$\frac{\text{d}\ln K^\ominus}{\text{d}T}=\frac{\text{d}\ln(k_{p,+}/\text{s}^{-1})}{\text{d}T}-\frac{\text{d}\ln(k_{p,-}/\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})}{\text{d}T}=\frac{E_+}{RT^2}-\frac{E}{RT^2}$$

所以

$$\Delta_rH_m=E_+-E_-=0$$

（4）反应 $A(g)\rightleftharpoons B(g)+C(g)$

$t=0$：　　p_0　　0　　0

t 时刻：　p_0-p　　p　　p

t 时刻，$p(总)=p_0+p$，$p=p(总)-p_0=(1.5\times10^5-1.0\times10^5)\text{Pa}$
$=5\times10^4\text{Pa}$

反应速率公式为：

$$\frac{\text{d}p}{\text{d}t}=k_+p_A-k_-p_Bp_C=k_+(p_0-p)-k_-p^2$$
$$=k_+p_0-(k_++k_-p)p$$

由于在 t 时刻，$k_- p=(5.0\times10^{-9}\times5\times10^{4})\mathrm{s}^{-1}=2.5\times10^{-4}\mathrm{s}^{-1}\ll$ k_+，所以：

$$k_+ + k_- p\approx k_-$$

则速率方程可近似化为：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=k_-(p_0-p)$$

$$t=\frac{1}{k_+}\ln\frac{p_0}{p_0-p}=\left(\frac{1}{0.20}\ln\frac{1.0\times10^{5}}{5\times10^{4}}\right)\mathrm{s}=3.47\mathrm{s}$$

例题 9-12 实验测得反应 $H_A+H_BH_C\longrightarrow H_AH_B+H_C$ 的活化能 $E_a=31.4\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；指前因子 $A=8.45\times10^{10}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$。另外已知 H 及 H_2 的碰撞直径分别为 7.4×10^{-11}m 及 2.5×10^{-10} m。试用：(1)阿累尼乌斯公式；(2)碰撞理论公式计算上述反应在 300K 条件下的速率常数，并将结果进行比较。(《物理化学简明教程》第九章习题 28)

解 (1) 由阿累尼乌斯公式：

$$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$=\left[8.45\times10^{10}\exp\left(-\frac{31.4\times10^{3}}{8.314\times300}\right)\right]\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$=2.88\times10^{5}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

(2) 由碰撞理论，单位体积、单位时间内 H 与 H_2 的碰撞数，即

频率因子 $Z_{AB}^0=\pi d_{AB}^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M(\mathrm{H})}+\frac{1}{M(\mathrm{H_2})}\right)\right]_0^{\frac{1}{2}}$

$$Z_{AB}^0=3.14\times\left(\frac{7.4\times10^{-11}+2.5\times10^{-10}}{2}\right)^2\times$$

$$\left[\frac{8\times8.314\times300}{3.14}\left(1+\frac{1}{2}\right)\times10^{3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$$

$$=2.54\times10^{-16}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$$

$$k'=Z_{AB}^0\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)=Z_{AB}^0 e^{\frac{1}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$=1.43\times10^{-21}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$$

$$k = k' \times 1000L = 8.61 \times 10^{5}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

由于 H 和 H_2的分子结构比较简单，可近似看作刚性球体，无空间方位因素的影响，因此碰撞理论的计算值与实验值符合得较好，数量级相同。

例题9-13 已知反应 $2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$在 1423K 时和 1681K 时，速率常数分别为 1.843×10^{-3}、$5.743\times10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$。试计算此反应的活化焓和活化熵，并根据过渡态理论的公式计算反应在 1373K 时的速率常数。

解 根据公式(9-12)

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT}\right)$$

取对数：

$$\ln\left(\frac{k}{T}\cdot\frac{hc^{\ominus}}{k_B}\right) = -\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT} + \frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}$$

设反应的活化焓、活化熵不随温度变化，则：

$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = -\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta H_{\neq}^{\ominus} = \frac{RT_1T_2}{(T_1 - T_2)}\left(\ln\frac{T_2}{T_1} - \ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}\right)$$

$$= \frac{8.314\times1423\times1681}{-258}\left(\ln\frac{1681}{1423} - \ln\frac{5.743\times10^{-2}}{1.843\times10^{-3}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 2.52\times10^{5}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\neq}^{\ominus} = \frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{T} + R\ln\left(\frac{khc^{\ominus}}{k_B T}\right)$$

$$= \left[\frac{2.52\times10^{5}}{1423} + 8.314\ln\left(\frac{1.843\times10^{-3}\times6.626\times10^{-34}\times1}{1.38\times10^{-23}\times1423}\right)\right]$$

$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$= -133\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

1373K 时的速率常数为：

$$k=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT}\right)$$

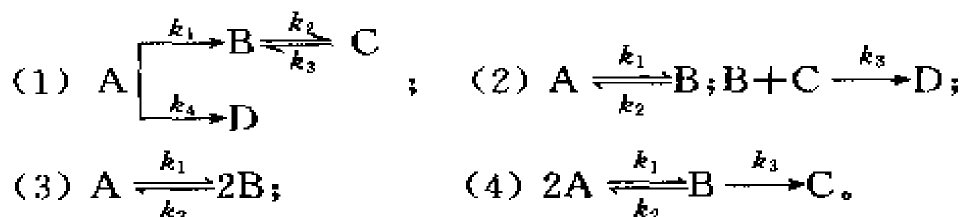
$$=\left[\frac{1.38\times10^{-23}\times1373}{6.626\times10^{-34}\times1}\exp\left(\frac{-133}{8.314}\right)\exp\left(-\frac{2.52\times10^{5}}{8.314\times1373}\right)\right]$$

$\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{3}\cdot s^{-1}}$

$$=8.34\times10^{-4}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{3}\cdot s^{-1}}$$

9.3 习题解答

习题 1 下列复合反应分别由所示的若干基元反应所组成。请用质量作用定律写出复合反应中$\frac{d[A]}{dt}$、$\frac{d[B]}{dt}$、$\frac{d[C]}{dt}$、$\frac{d[D]}{dt}$与各物质浓度的关系。



解 (1) $$\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A]-k_4[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_2[B]+k_3[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt}=k_2[B]-k_3[C]$$

$$\frac{d[D]}{dt}=k_4[A]$$

(2) $$\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A]+k_2[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_2[B]-k_3[B][C]$$

$$\frac{d[C]}{dt}=-k_3[B][C]$$

$$\frac{d[D]}{dt}=k_3[B][C]$$

(3) $\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A]+k_2[B]^2$

$\frac{d[B]}{dt}=2(k_1[A]-k_2[B]^2)$

(4) $\frac{d[A]}{dt}=-2k_1[A]^2+2k_2[B]$

$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]^2-k_2[B]-k_3[B]$

$\frac{d[C]}{dt}=k_3[B]$

习题 2 某物质按一级反应进行分解。已知反应完成 40%需时 50min，试求：(1)以 s 为单位的速率常数；(2)完成 80%反应所需时间。

解 (1) $k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\left(\frac{1}{50\times60}\ln\frac{1}{0.60}\right)s^{-1}=1.7\times10^{-4}s^{-1}$

(2) $t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x}=\left(\frac{1}{1.7\times10^{-4}}\ln\frac{1}{0.20}\right)s=9.47\times10^{3}s$

习题 3 镭 Ra 蜕变产生氡 Rn 及氦核 He，半衰期为 1662a（年，下同）。试问：(1)在 24h 内，(2)在 10a 内，1.00g 无水溴化镭蜕变所放出的氡气在标准状况下的体积为多少？

解 放射性元素蜕变为一级反应：

$$k=\ln2/t_{1/2}=\left(\frac{0.693}{1662}\right)a^{-1}=4.17\times10^{-4}a^{-1}$$

(1) 设发生蜕变的溴化镭的质量为 xg：

$$\ln\frac{1.00}{1.00-x}=kt=4.17\times10^{-4}\times\frac{24}{24\times365}=1.14\times10^{-6}$$

$x=1.14\times10^{-6}$

$$V=\frac{xRT}{Mp^{\ominus}}=\left(\frac{1.14\times10^{-6}\times8.314\times273}{386\times10^{5}}\times10^{6}\right)cm^3$$

$$=6.70\times10^{-5}cm^3$$

(2) 同理，$\ln\frac{1.00}{1.00-x}=4.17\times10^{-4}\times10=4.17\times10^{-3}$

$$x=4.16\times10^{-3}$$

$$V=\frac{x}{M}\frac{RT}{p^{\ominus}}=\left(\frac{4.16\times10^{-3}\times8.314\times273}{386\times10^{5}}\times10^{6}\right)\text{cm}^3=0.245\text{cm}^3$$

习题 4 N_2O_5在 25℃时分解反应的半衰期为 5.70h，且与N_2O_5的初始压力无关。试求此反应在 25℃条件下完成 90%所需时间。

解 $t_{1/2}$与起始压力无关，所以是一级反应：

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{t_{1/2}}{\ln2}\ln\frac{1}{1-0.90}=18.9\text{h}$$

习题 5 高温时，气态二甲醚的分解为一级反应：



$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4+CO+H_2$$

迅速将二甲醚引入一个 504℃的已抽成真空的瓶中，并在不同时刻 t 测定瓶内压力 p(总)：

t/s	0	390	665	1195	2240	3155	∞
p(总)/kPa	41.6	54.40	62.40	74.93	95.19	103.9	124.1

(1) 用作图法求速率常数；(2)求半衰期。

解 (1) $CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$

t 时刻： p $\quad$ p_0-p $\quad$ p_0-p $\quad$ p_0-p

$$p(\text{总})=3p_0-2p,\ p=\frac{3}{2}p_0-\frac{1}{2}p(\text{总})$$

一级反应 $\ln p$-t 为直线关系。整理数据如下：

t/s	0	390	665	1195	2240	3155
p/kPa	41.6	35.2	31.2	24.9	14.8	10.5
ln(p/kPa)	10.64	10.47	10.35	10.12	9.60	9.25

解得 $k=-$斜率$=4.5\times10^{-4}\text{s}^{-1}$，相关系数 $r=0.9993$。

(2) $t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=1.6\times10^{3}\text{s}$

习题 6 用铂溶胶作催化剂，在 0℃H_2O_2分解为O_2及H_2O。在不同时刻各取出 5cm³ 样品液用$KMnO_4$溶液滴定之，所消耗的$KMnO_4$溶液的体积 x 数据如下：

t/min	124	127	130	133	136	139	142
x/cm^3	10.60	9.40	8.25	7.00	6.05	5.25	4.50

试求：(1)反应级数；(2)速率常数；(3)半衰期。

解 消耗 $KMnO_4$溶液的体积 x 与溶液中尚未分解的 H_2O_2浓度 c 成正比，即 $c=k'x$。

如果反应级数为一级，则 $\ln(x/\text{cm}^3)$-t 呈直线关系。将题给数据整理为：

t/min	124	127	130	133	136	139	142
$\ln(x/\text{cm}^3)$	2.36	2.24	2.11	1.95	1.80	1.66	1.50

(1) 解得斜率为 $-4.8\times10^{-2}\text{min}^{-1}$，相关系数 $r=0.999\ 2$，所以反应级数为一级。

(2) $k=-$斜率$=4.8\times10^{-2}\text{min}^{-1}$

(3) $t_{1/2}=\dfrac{\ln2}{k}=14.4\text{min}$

习题 7 一级反应 $C_6H_5N_2Cl$ 在水溶液中的分解按下式进行：



$$C_6H_5N_2Cl(aq)\longrightarrow C_6H_5Cl(aq)+N_2(g)$$

在反应过程中，用量气管测量所释放出的 N_2的体积。假设 t 时刻体积为 V，$t=\infty$时体积为 V_∞。试证明：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty-V}$$

证 当 $t=\infty$时，反应物完全分解，故：

$$c_0\propto V_\infty，或\ c_0=k'V_\infty\quad（k'\ 为比例系数）$$

$$c\propto V_\infty-V，或\ c=k'(V_\infty-V)$$

对于一级反应：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}=\frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty-V}$$

习题 8 $A+B\longrightarrow C$ 是二级反应。A 和 B 的初始浓度均为 $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$；初始反应速率为 $5.0\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$。试求速率常数，分别以：(1)$\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，(2)$\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$为

单位。

解　二级反应速率公式：

$$r=k(a-x)^2$$

$$r_0=ka^2 \quad (x=0)$$

$$(1)\ k=\frac{r_0}{a^2}=\left[\frac{5.0\times10^{-7}}{(0.20)^2}\right]\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$=1.25\times10^{-5}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$(2)\ k=(1.25\times10^{-5}\times10^3\times60)\mathrm{mol^{-1}\cdot cm^3\cdot min^{-1}}$$

$$=0.75\mathrm{mol^{-1}\cdot cm^3\cdot min^{-1}}$$

习题 9　有一反应，其速率正比于一反应物浓度和一催化剂浓度。因催化剂浓度在反应过程中不变，故表现为一级反应。某温度下，当催化剂浓度为 $0.01\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$时，其速率常数为 $5.8\times10^{-6}\mathrm{s^{-1}}$。试问其真正的二级反应速率常数是多少？如果催化剂浓度改为 $0.10\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，表现为一级反应的速率常数是多少？

解　$r=kc(\text{催})c(\text{反})=k'c(\text{反})$

所以

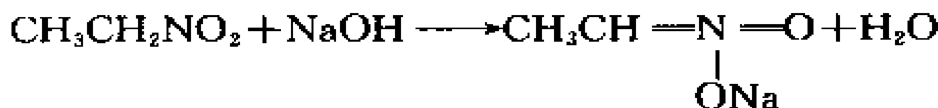
$$k=k'/c(\text{催})=(5.8\times10^{-6}/0.01)\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$=5.8\times10^{-4}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$k'=kc(\text{催})=(5.8\times10^{-4}\times0.10)\mathrm{s^{-1}}=5.8\times10^{-5}\mathrm{s^{-1}}$$

习题 10　见例题 9-3。

习题 11



$$CH_3CH_2NO_2+NaOH\longrightarrow CH_3CH{=}N(ONa){=}O+H_2O$$

在 0℃时速率常数为 $3.91\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$。$CH_3CH_2NO_2$和 NaOH 的初始浓度分别为 $0.0050\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$和 $0.0030\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，试求 NaOH 被反应掉 99%所需时间。

解　二级反应速率公式为：

$$t=\frac{1}{k(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=\frac{1}{k(a-b)}\ln\frac{(a-b\times0.99)}{a\times(1-0.99)}$$

$$=\left[\frac{1}{3.91\times(0.0050-0.0030)}\ln\left(\frac{0.0050-0.0030\times0.99}{0.0050\times0.01}\right)\right]\text{s}$$
$$=474\text{s}$$

习题 12 对硝基苯甲酸乙酯与 NaOH 在丙酮水溶液中反应：

$$NO_2(C_6H_4)COOC_2H_5+NaOH\longrightarrow NO_2(C_6H_4)COONa+C_2H_5OH$$

两种反应的初始浓度 a 均为 0.0500mol·dm^{-3}。在不同时刻测得 NaOH 的浓度 $(a-x)$ 数据为：

t/s	0	120	180	240	330	530	600
$(a-x)$/mol·dm^{-3}	0.0500	0.0335	0.0291	0.0256	0.0209	0.0155	0.0148

(1)试用作图法证明是二级反应；(2)试求实验温度下的速率常数及半衰期。

解 (1) 若以$\frac{1}{a-x}$对 t 作图为直线，则为二级反应，将数据整理如下：

t/s	0	120	180	240	330	530	600
$\frac{1}{a-x}\Big/$mol^{-1}·dm^3	20.00	29.85	34.36	39.06	47.85	64.52	67.57

解得相关系数为 0.9995，所以为二级反应。

(2) k＝斜率＝0.084mol^{-1}·dm^3·s^{-1}

$$t_{1/2}=\frac{1}{ka}=\left(\frac{1}{0.084\times0.050}\right)\text{s}=238\text{s}$$

习题 13 在 326℃的密闭容器中，盛有 1,3-丁二烯，其二聚反应为 $2C_4H_6(g)\longrightarrow C_8H_{12}(g)$。在不同时刻测得容器中的压力 p 为：

t/min	0.00	3.05	12.18	24.55	42.50	68.05
p/kPa	84.25	82.45	77.87	72.85	67.89	63.26

试用积分法求反应级数与速率常数。

解 反应 $2C_4H_6(g)\longrightarrow C_8H_{12}(g)$

$t=0$:　　p_0　　　0

t 时刻：　　p　　　　$\frac{1}{2}(p_0-p)$

$$p(总)=\frac{1}{2}(p_0+p),p=2p(总)-p_0$$

将题给数据整理如下表：

t/min	0	3.05	12.18	24.55	42.50	68.05
p/kPa	84.25	80.65	71.49	61.45	51.53	42.27
$\frac{1}{p}\Big/10^{-5}\text{Pa}^{-1}$	1.187	1.240	1.399	1.627	1.941	2.166

设反应为二级反应，以$\frac{1}{p}$对 t 作图，得一直线，其相关系数 $r=0.9998$，所以为二级反应。

$$k=斜率=1.74\times10^{-4}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

习题 14　见例题 9-4。

习题 15　试将反应的半衰期 $t_{1/2}$及反应物消耗掉 3/4 所需之时间 $t_{3/4}$之比值表示成反应级数 n 的函数，并计算对于零、一、二、三级反应来说，此比值各为多少？

解　设 n 级反应 A+B+…⟶P，起始浓度均为 c_0。

(1) 当$n=1$ 时，$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{c_0}{c}$

$$t_{1/2}/t_{3/4}=\frac{\ln2}{\ln4}=\frac{1}{2}$$

(2) 当$n\neq1$ 时，$t_{1/2}=k'c_0^{1-n}$(见表 9-1)

$$t_{3/4}=t_{1/2}+t'_{1/2}=k'c_0^{1-n}+k'\left(\frac{c_0}{2}\right)^{1-n}=k'(2^{n-1}+1)c_0^{1-n}$$

$$t_{1/2}/t_{3/4}=\frac{1}{2^{n-1}+1}$$

n	0	1	2	3
$t_{1/2}/t_{3/4}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$

习题 16　856℃时 NH_3在 W 表面上分解，当 NH_3的初始压力为 13.33kPa 时，100s 后，NH_3的分压力降低了 1.80kPa；当 NH_3的初始压力为 26.66kPa 时，100s 后，降低了 1.87kPa。试求反应级数。

解 催化剂表面反应一般为零级。

设反应速率公式为 $r=kp^n$，起始时的反应速率为 $r_0=kp_0^n$。

$$r_{0,1}=\frac{1.80\text{kPa}}{100\text{s}}=1.80\times10^{-2}\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$r_{0,2}=\left(\frac{1.87}{100}\right)\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}=1.87\times10^{-2}\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$n=\frac{\ln(r_{0,1}/r_{0,2})}{\ln(p_{0,1}/p_{0,2})}=\frac{\ln(1.80/1.87)}{\ln(13.33/26.66)}\approx0$$

习题 17 利用习题 5 所给数据，以微分法确定二甲醚分解反应的级数。

解 由习题 5 的推导可知，在 t 时刻反应物的分压力 $p=\frac{3}{2}p_0-\frac{1}{2}p(\text{总})$，计算结果如下：

t/s	0	390	665	1195	2240	3155
p/kPa	41.60	35.2	31.2	24.9	14.8	10.5

作 p-t 图（图略），任取两点求其斜率。

$$p_1=31.2\text{kPa}, r_1=-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_1=1.32\times10^{-2}\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$p_2=20.0\text{kPa}, r_2=-\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_2=8.75\times10^{-3}\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$n=\frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(p_1/p_2)}=0.93\approx1$$

故反应为一级反应。

习题 18 有人在某恒定温度下测得了乙醛分解反应在不同分解程度时的反应速率 r：

x(分解分数)/%	0	5	10	15	20	25
r/Pa·min^{-1}	1137	998.4	898.4	786.5	685.2	625.2

x(分解分数)/%	30	35	40	45	50
r/Pa·min^{-1}	574.5	500.0	414.6	356.0	305.3

试将 $\ln r$ 对 $\ln(100-x)$ 作图，以确定此反应对时间而言的级数。

解 设反应速率为：$r=kp^n=k(p_0/100)^n(100-x)^n$

$$\ln(r/\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})=\ln[k(p_0/100)^n]+n\ln(100-x)$$

$\ln(100-x)$	4.605	4.554	4.500	4.443	4.382	4.317
$\ln(r/\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})$	7.036	6.906	6.801	6.668	6.530	6.438
$\ln(100-x)$	4.248	4.174	4.094	4.007	3.912	
$\ln(r/\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})$	6.354	6.215	6.027	5.875	5.721	

以 $\ln(r/\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1})$ 对 $\ln(100-x)$ 作图，得斜率 $=1.9\approx2$，即 $n=2$（相关系数 $r=0.9981$）。

习题 19 已知某反应的活化能 $E_a=80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求：(1)由 20℃变到 30℃；(2)由 100℃变到 110℃，其速率常数增大了多少倍？

解 (1) $\dfrac{k_2}{k_1}=\exp\left[\dfrac{E_a(T_2-T_1)}{RT_1T_2}\right]=\exp\left(\dfrac{80\times10^3\times10}{8.314\times293\times303}\right)$

≈3

(2) $\dfrac{k_2}{k_1}=\exp\left(\dfrac{80\times10^3\times10}{8.314\times373\times383}\right)\approx2$

习题 20 有两个反应其活化能相差 $4.184\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，如果忽略此二反应的频率因子的差异，计算此二反应的速率常数在 300K 时相差多少倍？

解 由题意，$\Delta E=E_2-E_1=4.184\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A_1=A_2$，则：

$$\frac{k_1}{k_2}=\exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)=\exp\left(\frac{4.184\times10^3}{8.314\times300}\right)=5.35$$

习题 21 甲酸在金表面上的分解反应在 140℃及 185℃时速率常数分别为 $5.5\times10^{-4}\text{s}^{-1}$ 及 $9.2\times10^{-3}\text{s}^{-1}$。试求此反应的活化能。

解 由阿累尼乌斯公式 $\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\dfrac{E_a}{R}\cdot\dfrac{(T_2-T_1)}{T_1T_2}$：

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\times413\times458}{45}\ln\frac{9.2\times10^{-3}}{5.5\times10^{-4}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$=98.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

习题 22 邻硝基氯苯的氨化反应是二级反应，实验测得不同温度的速率常数如下：

T/K	413	423	433
$k/10^{-4}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$	2.24	3.93	7.10

试用作图法求活化能，并确定$k=f(T)$的具体关系式。

解 根据$\ln(k/[k])=-\dfrac{E_a}{RT}+B$可知，以$\ln(k/[k])$对$\dfrac{1}{T}$作图可得直线，其斜率为$-\dfrac{E_a}{R}$。

$\dfrac{1}{T}\Big/10^{-3}\text{K}^{-1}$	2.421	2.364	2.309
$\ln(k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})$	-8.40	-7.84	-7.25

解得 $E_a=-$斜率$\times R=(1.03\times10^4\times8.314)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$=8.56\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln(k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})=-\frac{1.03\times10^4}{T/\text{K}}+16.53$$

$$k=1.51\times10^7\text{e}^{-1.03\times10^4/T}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

习题 23 环氧乙烷的分解是一级反应。380℃的半衰期为363min，反应的活化能为217.57kJ·mol^{-1}。试求该反应在450℃条件下完成75%所需时间。

解 一级反应 $k(653\text{K})=\dfrac{\ln2}{t_{1/2}}=1.91\times10^{-3}\text{min}^{-1}$，由：

得：
$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E_a(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$$

$$\ln[k(723\text{K})/\text{min}^{-1}]=\frac{217.57\times10^3\times70}{8.314\times653\times723}+\ln1.91\times10^{-3}$$

$$k(723\text{K})=9.25\times10^{-2}\text{min}^{-1}$$

$$t_{3/4}=2t_{1/2}=\left(\frac{2\ln2}{9.25\times10^{-2}}\right)\text{min}=15.0\text{min}$$

习题 24 在水溶液中，2-硝基丙烷与碱作用为二级反应。其速率常数与温度的关系为：

$$\lg(k/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1})=11.90-\frac{3163}{(T/\text{K})}$$

试求反应的活化能，并求当两种反应物的初始浓度均为 $8.0\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，10℃时反应半衰期为多少？

解 将题给公式与 $\lg(k/[k])=B-\dfrac{E_a}{2.303RT}$ 比较，可得：

$$E_a=(3163\times2.303R)=60.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 10℃时，$\lg(k/[k])=11.90-\dfrac{3163}{283}=0.7233$。

$$k(283\text{K})=5.288\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_0}=\left(\frac{1}{5.288\times8.0\times10^{-3}}\right)\text{min}=23.64\text{min}$$

习题 25 见例题 9-10。

习题 26 见例题 9-8。

习题 27 在 300K 条件下将 $1\text{g}N_2$ 及 $0.1\text{g}H_2$ 在体积为 1.00dm^3 的容器中混合。已知 N_2 和 H_2 分子的碰撞直径分别为 $3.5\times10^{-10}\text{m}$ 及 $2.5\times10^{-10}\text{m}$。试求此容器中每秒内两种分子间的碰撞次数。

解 根据碰撞理论，H_2 与 N_2 分子之间碰撞次数为：

$$Z_{AB}=\left(\frac{\sigma(H_2)+\sigma(N_2)}{2}\right)^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M(H_2)}+\frac{1}{M(N_2)}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\frac{N(H_2)}{V}\frac{N(N_2)}{V}$$

其中：

$$\frac{N(H_2)}{V}=\frac{m(H_2)L}{M(H_2)V}=3.01\times10^{25}\text{m}^{-3}$$

$$\frac{N(N_2)}{V}=\frac{m(N_2)L}{M(N_2)V}=2.15\times10^{25}\text{m}^{-3}$$

$$Z_{AB}=\left\{\left(\frac{3.5+2.5}{2}\right)^2\times10^{-20}\times\left[8\times3.14\times8.314\times300\times\right.\right.$$

$$\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{28}\right)\times10^{3}\Big]^{\frac{1}{2}}\times3.01\times2.15\times10^{50}\Big\}\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

$$=3.4\times10^{35}\mathrm{m}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}=3.4\times10^{32}\mathrm{dm}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

习题 28　见例题 9-12。

习题 29　甲基自由基 $CH_3\cdot$ 复合为乙烷分子 C_2H_6 时，在碰撞过程中无需第三个分子参加。已知甲基自由基的碰撞直径为 3.08×10^{-10}m；近似视该复合反应的活化能为零，概率因子 P 为 1。试根据碰撞理论公式计算 $T=300$K 时的速率常数 k，单位分别以"$\mathrm{molec^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$"、"$\mathrm{mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$"和"$\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$"表示。

解　同种分子的碰撞：

$$Z_{AA}^{0}=2\sigma^{2}\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}=2\times(3.08\times10^{-10})^{2}\left(\frac{3.14\times8.314\times300}{15.0\times10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^{3}\cdot s^{-1}}$$

$$=1.37\times10^{-16}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^{3}\cdot s^{-1}}$$

由于 $E_c=0, P=1$，所以：

$$k'=PZ_{AA}^{0}\mathrm{e}^{-E_c/RT}=Z_{AA}^{0}=1.37\times10^{-16}\mathrm{molec^{-1}\cdot m^{3}\cdot s^{-1}}$$

$$k=k'L=8.25\times10^{7}\mathrm{mol^{-1}\cdot m^{3}\cdot s^{-1}}$$

$$=8.25\times10^{10}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{3}\cdot s^{-1}}$$

习题 30　有两个级数相同的反应其活化能数值相同，但二者的活化熵相差 $60.00\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。试求此二反应在 300K 时的速率常数之比。

解　根据公式(9-12)：

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT}\right)$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}(1)-\Delta S_{\neq}^{\ominus}(2)}{R}\right)=\exp\left(\frac{60.00}{8.314}\right)=1.36\times10^{3}$$

习题 31 有两个双分子反应，实验测得在 300K 条件下二者的频率因子分别为 3.2×10^{10} 和 $5.7\times10^{7}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$，试分别计算此二反应的活化熵。如果将以上两反应的速率常数换成以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 为单位，活化熵又为多少？试解释为什么活化熵的数值与速率常数所采用的单位有关。

解 频率因子与活化熵的关系为：

$$A=\frac{RT}{Lh}(c^{\ominus})^{-1}e^{n}e^{\Delta S_{\neq}^{\ominus}/R}$$

其中，当 $A_1=3.2\times10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$，$A_2=5.7\times10^{7}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 时：

$$c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\Delta S_{\neq}^{\ominus}=R\ln\frac{ALhc^{\ominus}}{RTe^{2}}=R\ln(A\times2.165\times10^{-14}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1})$$

$$(\Delta S_{\neq}^{\ominus})_1=[8.314\ln(3.2\times10^{10}\times2.165\times10^{-14})]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-60.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(\Delta S_{\neq}^{\ominus})_2=[8.314\ln(5.7\times10^{7}\times2.165\times10^{-14})]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-113\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

当 $A_1=3.2\times10^{7}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$，$A_2=5.7\times10^{4}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 时：

$$c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

则

$$(\Delta S_{\neq}^{\ominus})_1=-118\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1},(\Delta S_{\neq}^{\ominus})_2=-170\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因为活化熵的值与标准态的选择有关，即速率常数以 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 为单位时，$c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$；$A$ 以 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 为单位时，$c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，相当于 A 的数值缩小了 1000 倍。$\Delta(\Delta S_{\neq}^{\ominus})=R\ln1000=57.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，即在这两种不同标准态时的 $\Delta S_{\neq}^{\ominus}$ 相差 $57.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

习题 32 实验测得丁二烯的气相二聚反应其速率常数 k 与

温度 T 的关系为：

$$k=(9.2\times10^{9}\times e^{-\frac{12\,058}{T/K}})\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

(1)此反应的 $\Delta S_{\neq}^{\ominus}=-60.79\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；试用过渡态理论公式求此反应在 600K 时的指前因子 A；(2)丁二烯的碰撞直径为 5.00×10^{-10}m，试用碰撞理论公式求此反应在 600K 时的指前因子 A；(3)讨论两个计算结果。

解 (1) $A=\frac{RT}{Lh}(c^{\ominus})^{-1}e^{2}\exp\left(\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}\right)\qquad(c^{\ominus}=1\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})$

$$=\left[\frac{8.314\times600\times2.718^{2}}{6.02\times10^{23}\times6.626\times10^{-34}}\exp\left(\frac{-60.79}{8.314}\right)\right]\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=6.17\times10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

与实验值 $9.2\times10^{9}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 比较接近。

(2) $A=Z_{AA}^{\circ}Le^{\frac{1}{2}}=2d_{A}^{2}\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}Le^{\frac{1}{2}}$

$$=\left[2\times(5.00\times10^{-10})^{2}\times\left(\frac{3.14\times8.314\times600}{54\times10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}\times6.02\times10^{23}\times2.718^{\frac{1}{2}}\right]\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=2.67\times10^{8}\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=2.67\times10^{14}\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

(3)上面计算可看出，用碰撞理论公式计算的指前因子与实验值相差很大，其主要原因是碰撞理论模型过于简单，没有考虑空间因子。

习题 33 在 740K，从丁烯-2 的顺式-反式异构化这一单分子反应中得到如下数据：

$[A]/10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.25	0.30	0.60	1.20	5.90
$k(单)/10^{-5}\text{s}^{-1}$	1.05	1.14	1.43	1.65	1.82

试求 k_{∞} 及 k_{1}。

解 由林德曼理论导出的单分子反应速率常数为：

$$k(\text{单})=\frac{k_1k_3/k_2}{1+k_3/k_2[\text{M}]}$$

式中 $k_1k_3/k_2=k_\infty$，在无惰性气时，$[\text{M}]=[\text{A}]$，则：

$$\frac{1}{k(\text{单})}=\frac{k_2}{k_1k_3}+\frac{1}{k_1[\text{M}]}=\frac{1}{k_\infty}+\frac{1}{k_1[\text{A}]}$$

以 $\frac{1}{k(\text{单})}$ 对 $\frac{1}{[\text{A}]}$ 作图，可得一直线，其斜率为 $\frac{1}{k_1}$，截距为 $\frac{1}{k_\infty}$。将题给数据整理如下：

$\frac{1}{[\text{A}]}\Big/10^5\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$	4.00	3.33	1.67	0.833	0.169
$\frac{1}{k(\text{单})}\Big/10^5\text{s}$	0.952	0.877	0.699	0.606	0.549

解得：

$$k_1=\left(\frac{1}{0.106}\right)\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}=9.41\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_\infty=\left(\frac{1}{5.24\times10^4}\right)\text{s}^{-1}=1.91\times10^{-5}\text{s}^{-1}$$ （相关系数 $r=0.9995$）

9.4 思考题解答

1. 见例题 9-2。

2. 当一级反应和二级反应的起始浓度和半衰期相同时，你能画出浓度 c 对时间 t 图的大致形状吗？

解 对一级反应，$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_1}$，其浓度 c_1 与 t 的关系为：

$$c_1=c_0\text{e}^{-k_1t}=c_0\text{e}^{-(\ln2)t/t_{1/2}}=c_02^{-t/t_{1/2}}$$

对于二级反应，$t_{1/2}=\frac{1}{c_0k_2}$，则：

$$\frac{1}{c_2}=\frac{1}{c_0}+k_2t=\frac{1}{c_0}+\frac{t}{c_0t_{1/2}}=\frac{1}{c_0}\left(1+\frac{t}{t_{1/2}}\right)$$

已知 c_1-t 图和 c_2-t 图有两个交点：$t=0$ 和 $t=t_{1/2}$。在其他点 c_1 和 c_2

的关系如下：

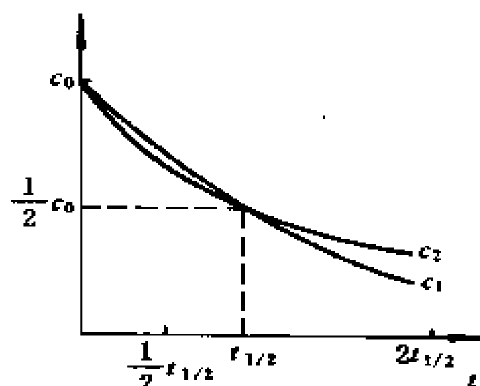
$$\frac{c_1}{c_2}=c_0 2^{-t/t_{1/2}}\frac{1}{c_0}\left(1+\frac{t}{t_{1/2}}\right)=\frac{1+x}{2^x}$$

其中 $x=t/t_{1/2}$。

当 $0<t<t_{1/2}$时，即 $x<1$，$c_1>c_2$$\left(例如\ x=\frac{1}{2},\frac{c_1}{c_2}=1.06\right)$

当 $t>t_{1/2}$时，即 $x>1$，$c_1<c_2$$\left(例如\ x=2,\frac{c_1}{c_2}=0.75\right)$

所以 c_1-t 和 c_2-t 如图所示形状。



3. 对一级反应来说，当反应完成了$\frac{1}{e}$$\left(即\ c=\frac{c_0}{e}\right)$时，所需时间称为反应的“平均寿命”，用 τ 表示。试证明：

$$k\tau=1$$

证 由一级反应速率公式：

$$\ln\frac{c_0}{c}=kt$$

$$k\tau=\ln\frac{c_0}{c_0/e}=\ln e=1$$

4. 气相二级反应 $2A \longrightarrow A_2$，反应进行过程中，实验测得气相的总压力为 p，起始压力为 p_i，试证明：

$$k_2=\frac{2(p_i-p)}{p_i(2p-p_i)t}$$

证 $2A \longrightarrow A_2$

$t=0$：　p_i　　　　0

t 时刻：　p_A　　　　$\frac{1}{2}(p_i-p_A)$

$p=\frac{1}{2}(p_i+p_A)$，$p_A=2p-p_i$

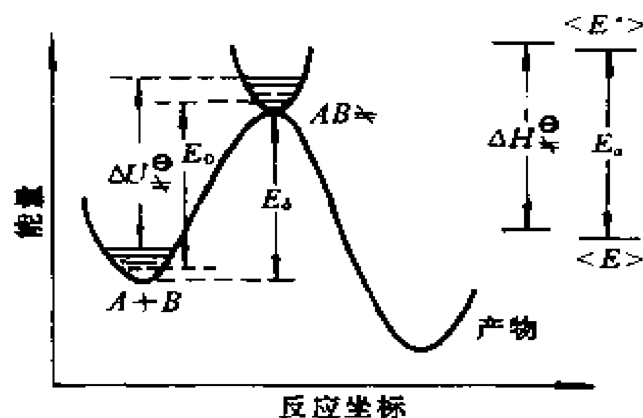
反应速率公式：

$$\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_i}=\frac{1}{2p-p_i}-\frac{1}{p_i}=\frac{2(p_i-p)}{(2p-p_i)p_i}=k_2t$$

$$k_2=\frac{2(p_i-p)}{p_i(2p-p_i)t}$$

注意，此 k_2实际上是 k_p（见例题 9-1），不是表 9-1 中的 k_2。

5. 你能在能量对反应坐标所作图上大致画出 E_b、E_0、$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$、$E_a$ 和 $\Delta U_{\neq}^{\ominus}$ 各线段的区别吗？



解　E_b是反应物形成活化络合物时所需翻越的势垒高度；E_0是活化络合物零点能与反应物零点能之差值；E_a是活化分子平均能量与所有分子平均能量之差值；$\Delta U_{\neq}^{\ominus}$、$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$分别是标准态下活化络合物之内能或焓与反应物之内能或焓之差值。对气相反应来说，在数值上有下列关系：$E_a=\Delta U_{\neq}^{\ominus}+RT=\Delta H_{\neq}^{\ominus}+nRT$（$n$ 为反应分子数）。

第十章　复合反应动力学

10.1　内 容 提 要

10.1.1　典型复合反应

（1）对峙反应

如 $A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B$，设 A、B 的起始浓度分别为 a、b。

速率公式：

$$r = r_+ - r_- = \frac{dx}{dt} = k_+(a - x) - k_-(b + x) \quad (10\text{-}1)$$

浓度特征：

$$\frac{k_+}{k_-} = K_c = \frac{b + x_e}{a - x_e} \quad (10\text{-}2)$$

$$x_e - x = x_e e^{(k_+ + k_-)t} \quad (10\text{-}3)$$

温度影响：

$$\frac{d\ln(K_c/[K_c])}{dT} = \Delta_r U_m^{\ominus}/RT^2 = (E_+ - E_-)/RT^2 \quad (10\text{-}4)$$

吸热反应，$\Delta_r U_m^{\ominus} > 0$，温度升高总是有利于产物生成；

放热反应，$\Delta_r U_m^{\ominus} < 0$，总反应速率随温度变化有极大值，存在最适宜反应温度的选择问题。

（2）平行反应（竞争反应）



如 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$　　（一级平行反应）

速率公式：

$$r = r_1 + r_2 = (k_1 + k_2)(a - x) \tag{10-5}$$

浓度特征：

$$a - x = a\mathrm{e}^{-(k_1+k_2)t} \tag{10-6}$$

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]} = \frac{k_1}{k_2} \tag{10-7}$$

其中：

$$x = [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}]$$

(10-7)式中 k_1/k_2 之值代表了反应的选择性。

温度影响：$\ln(k/[k]) = \ln(A/[A]) - \dfrac{E}{RT}$

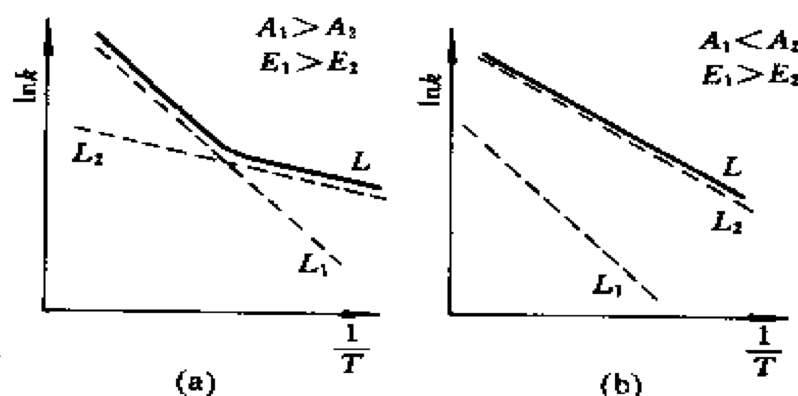
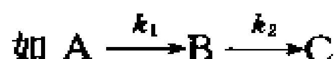


图 10-1

表观活化能：

$$E_a = \frac{k_1E_1 + k_2E_2}{k_1 + k_2} \tag{10-8}$$

(3) 连串反应(连续反应)

如  $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$

速率公式：$\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{B}]$ (10-9)

浓度特征：$[\mathrm{A}] = a\mathrm{e}^{-k_1t}$

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}a(\mathrm{e}^{-k_1t} - \mathrm{e}^{-k_2t}) \text{ 有极大值} \tag{10-10}$$

$$t_{\mathrm{B,max}} = \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2) \tag{10-11}$$

$$[\mathrm{B}]_{\max} = a\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (10\text{-}12)$$

温度影响：$\ln(k/[k]) = \ln(A/[A]) - \dfrac{E}{RT}$

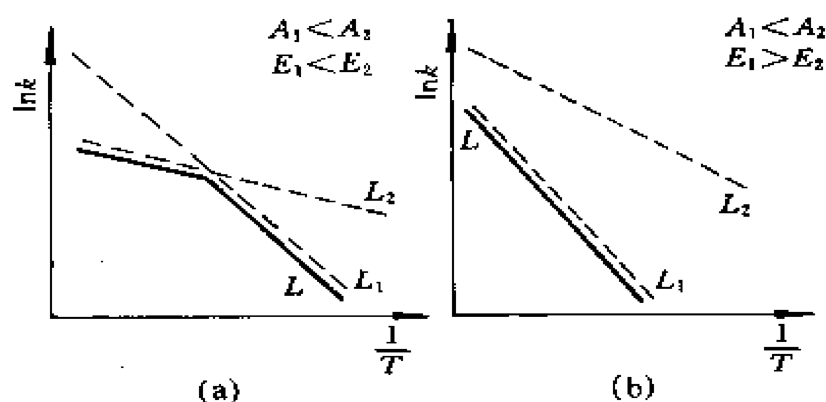


图 10-2

（4）链反应

有自由基参加的综合性复合反应，称为链反应。链反应一般包含有链引发、链传递、链终止等步骤。根据链传递过程中产生新自由基数目的不同，链反应可分为直链反应和支链反应。支链反应往往会发生爆炸。

10.1.2 复合反应近似处理方法

（1）速率控制步骤

对于速率常数悬殊的连串反应，总反应速率决定于速率常数最小的一步，此步骤称为速控步。该效应称为“瓶颈效应”。

（2）稳定态处理

对于连串反应中间产物的生成速率与消耗速率近似相等的处理方法称为稳定态处理，此适用于中间产物非常活泼，只能以极小浓度存在的反应。

（3）平衡浓度法

对于存在速控步的复合反应，速控步之前的各步反应可近似

视为达到平衡的处理方法，称为平衡浓度法。

10.1.3 催化反应

催化剂能够改变化学反应的速率。其原因是改变了反应历程，改变了反应的表观活化能。催化剂对正、逆向反应具有同样的催化作用，因此催化剂只能缩短达到平衡的时间，而不能改变反应方向，也不能改变平衡的组成。催化动力学通常研究的是均相酸碱催化、酶催化、络合催化和复相催化等。

10.1.4 光化学反应

光化学反应与热反应不同，具有一些自身的特点，如反应速率与吸收光的强度成正比，而与反应物浓度无关；光化学反应的速率受温度的影响极小；光化学反应能进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应等。

10.2 例题分析

例题 10-1 反应 $A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B$ 正、逆向反应均为一级，已知：

$$\ln(k_+/s^{-1}) = -\frac{4606}{(T/K)} + 9.212$$

$$\ln K_c = \frac{4606}{(T/K)} - 9.212$$

反应开始时，$c_{A,0} = 0.50 mol \cdot dm^{-3}$，$c_{B,0} = 0.050 mol \cdot dm^{-3}$。试求算：

(1) 逆向反应的活化能；

(2) 400K 时反应经 10s 后 A 和 B 的浓度；

(3) 400K 时，反应达平衡时 A 和 B 的浓度。

解 (1) **解法一** 对峙反应：$K_c = \frac{k_+}{k_-}$

取对数：$\ln K_c = \ln(k_+/s^{-1}) - \ln(k_-/s^{-1})$

将题给公式代入上式得：

$$\ln(k_-/\mathrm{s}^{-1}) = \ln(k_+/\mathrm{s}^{-1}) - \ln K_c$$

$$= -\frac{4606}{T} + 9.212 - \frac{4606}{T} + 9.212$$

$$= -\frac{9212}{T} + 18.42$$

根据阿累尼乌斯公式：

$$\ln(k_-/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{E_-}{RT} + B$$

所以

$$E_- = 9212 \times R = 7.659 \times 10^4 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

解法二 根据 $\ln K_c = -\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT} + B'$ 和 $\ln(k_+/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{E_+}{RT} + B$

$\Delta_r U_m^\ominus = -4606 \times R = -3.829 \times 10^4 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

$E_+ = 4606 \times R = 3.829 \times 10^4 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

对峙反应 $\Delta_r U_m^\ominus = E_+ - E_-$。

$$E_- = E_+ - \Delta_r U_m^\ominus = 7.658 \times 10^4 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

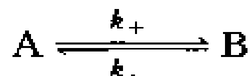
(2) 当 $T = 400\mathrm{K}$ 时：

$\ln(k_+/\mathrm{s}^{-1}) = -\frac{4606}{400} + 9.212 = -2.303, k_+ = 0.100\mathrm{s}^{-1}$

$\ln K_c = \frac{4606}{400} - 9.212 = 2.303,$ $\qquad K_c = 10.0$

$K_c = \frac{k_+}{k_-}$， $k_- = 0.010\mathrm{s}^{-1}$

解法一 首先要导出 A、B 的浓度与时间的关系。



	A	B
$t = 0$:	a	b
$t = t$	$a - x$	$b + x$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_+(a - x) - k_-(b + x)$$

$$= (k_+ a - k_- b) - (k_+ + k_-)x$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(k_+ a - k_- b) - (k_+ + k_-)x} = \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{k_+ a - k_- b}{(k_+ a - k_- b) - (k_+ + k_-)x} = (k_+ + k_-)t \qquad ①$$

代入 $k_+ = 0.100s^{-1}$，$k_- = 0.010s^{-1}$，$a = 0.50mol \cdot dm^{-3}$，$b = 0.050mol \cdot dm^{-3}$。

$$\ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.110x/mol \cdot dm^{-3}} = 0.110t$$

当 $t=10s$ 时，$x=0.30mol \cdot dm^{-3}$。所以剩余的[A]=0.20mol·dm^{-3}，[B]=0.35mol·dm^{-3}。

解法二 若先求出平衡时的 x_e，也可用(10-3)式求 t 时刻的浓度。因为$\frac{b+x_e}{a-x_e}=K_c=\frac{k_+}{k_-}$，即：

$$x_e = \frac{k_+ a - k_- b}{k_+ + k_-}$$

代入①式，得：

$$\ln \frac{k_+ a - k_- b}{(k_+ a - k_- b) - (k_+ + k_-)x} = \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_+ + k_-)t$$

即(10-3)式：

$$x_e - x = x_e e^{-(k_+ + k_-)t}$$

无论 b 是否为 0，上式都是适用的。$t=10s$ 时：

$$[A] = a - x = a - x_e[1 - e^{-(k_+ + k_-)t}] = 0.20mol \cdot dm^{-3}$$

$$[B] = b + x = b + x_e[1 - e^{-(k_+ + k_-)t}] = 0.35mol \cdot dm^{-3}$$

(3) 平衡时，$K_c=\frac{[B]_e}{[A]_e}=\frac{b+x_e}{a-x_e}=10.0$

$$x_e = 0.45mol \cdot dm^{-3}$$

此时$[A]_e=0.050mol \cdot dm^{-3}$，$[B]_e=0.50mol \cdot dm^{-3}$。

例题 10-2 对 1-1 级对峙反应 A $\rightleftharpoons$B，如果令达到[A]=$([A]_0+[A]_e)/2$ 所需时间为半寿期 $t_{1/2}$，当$[B]_0=0$ 时，试证明 $t_{1/2}$

$=\ln 2/(k_+ + k_-)$。若初速率为每分钟消耗A0.2%，平衡时有80%转化为B，试求$t_{1/2}$。

证 根据题意，当$t=t_{1/2}$时，$[A]=([A]_0+[A]_e)/2$。

$$[A]=a-x=[a+(a-x_e)]/2=a-\frac{x_e}{2}$$

即当$t=t_{1/2}$时，$x=\frac{x_e}{2}$。

1-1级对峙反应的速率公式为：

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=(k_+ + k_-)t$$

将$x=\frac{x_e}{2}$代入上式，得：

$$t_{1/2}=\ln 2/(k_+ + k_-)$$

根据题意，初速率为每分钟消耗A0.2%，此时$x\approx 0$。

$$r=\frac{dx}{dt}=k_+(a-x)-k_- x$$

$$\approx k_+ a=0.002a\text{min}^{-1}$$

$$k_+=2.0\times 10^{-3}\text{min}^{-1}$$

根据题意，平衡时有80%A转化为B，则：

$$x_e=0.80a$$

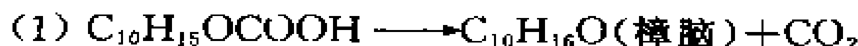
$$\frac{k_+}{k_-}=\frac{x_e}{a-x_e}=\frac{0.80}{0.20}=4$$

$$k_-=\frac{1}{4}k_+=5.0\times 10^{-4}\text{min}^{-1}$$

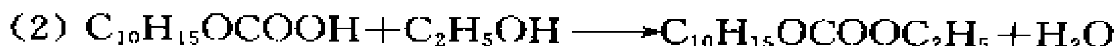
$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_+ + k_-}=\left(\frac{\ln 2}{2.0\times 10^{-3}+5.0\times 10^{-4}}\right)\text{min}$$

$$=277\text{min}$$

例题 10-3 48℃时，*d*-烯酮-3-羧酸$C_{10}H_{15}OCOOH$在无水乙醇中有平行反应：



(1) $C_{10}H_{15}OCOOH \longrightarrow C_{10}H_{16}O$(樟脑)$+CO_2$



(2) $C_{10}H_{15}OCOOH+C_2H_5OH \longrightarrow C_{10}H_{15}OCOOC_2H_5+H_2O$

每隔一定时间从反应系统中取出 20cm³ 样品，用 0.0500mol · dm⁻³ 的 $Ba(OH)_2$ 滴定之。与此同时，在完全相同的条件下，另外用 200cm³ $C_{10}H_{15}OCOOH$ 的无水乙醇溶液进行平行实验，每隔一定时间，测量所放出的 CO_2 的量，得下列数据：

t/min	0	10	20	30	40	60	80
V(耗碱体积)/cm³	20.00	16.26	13.25	10.68	8.74	5.88	3.99
$m(CO_2)$/g	0	0.0841	0.1545	0.2095	0.2482	0.3045	0.3556

试分别求算反应(1)和(2)的级数和速率常数。(《物理化学简明教程》第十章习题 5)

解　设 $C_{10}H_{15}OCOOH$ 的起始浓度为 c_0，t 时刻的浓度为 c，消耗反应物的浓度为 x，由反应(1)和(2)生成的产物的浓度分别为 x_1 和 x_2，$x=x_1+x_2$。由题意得知：



$$2C_{10}H_{15}OCOOH+Ba(OH)_2 = (C_{10}H_{15}OCOO)_2Ba+2H_2O$$

$$c_0=0.0500\times2\times\frac{20.00}{20.00}=0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c=0.0500\times2\times V(\text{碱})/20.00$$

$$=[5.000\times10^{-3}V(\text{碱})]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$x_1=\left(\frac{m(CO_2)}{44\times0.200}\right)\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$x_2=c_0-c-x_1$$

由上面的关系式计算出所需数据列于下表：

t/min	10	20	30	40	60	80
$c/10^{-2}$mol · dm⁻³	8.130	6.625	5.340	4.370	2.940	1.995
$x_1/10^{-2}$mol · dm⁻³	0.9556	1.756	2.381	2.820	3.460	4.041
$x_2/10^{-2}$mol · dm⁻³	0.9114	1.619	2.279	2.810	3.600	3.964
x_1/x_2	1.046	1.085	1.045	1.004	0.961	1.020
$-\ln(c/c^{\ominus})$	2.510	2.714	2.930	3.130	3.527	3.915

由于 C_2H_5OH 为溶剂，大大过量，故设反应(1)、(2)均为一级：

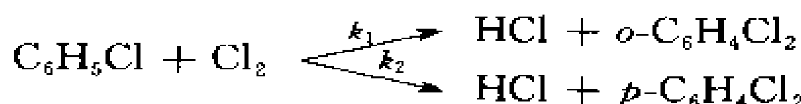
$$\ln\frac{c_0}{c}=(k_1+k_2)t$$

以$-\ln\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)$对 t 作图，得一直线，相关系数为 0.9999，说明两反应均为一级。直线斜率(k_1+k_2)为：

$$k_1+k_2=2.01\times10^{-2}\text{min}^{-1}$$

由 1-1 级平行反应的另一特征：$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}=\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_{平均}=1.03$，解得：$k_1=1.02\times10^{-2}\text{min}^{-1}$，$k_2=9.90\times10^{-3}\text{min}^{-1}$。

例题 10-4 当有 I_2 存在作为催化剂时，氯苯与氯在 CS_2 溶液中发生如下的平行反应（均为二级反应）：



$$C_6H_5Cl+Cl_2 \begin{cases}\xrightarrow{k_1} HCl+o\text{-}C_6H_4Cl_2\\ \xrightarrow{k_2} HCl+p\text{-}C_6H_4Cl_2\end{cases}$$

设在温度和 I_2 浓度一定时，C_6H_5Cl 及 Cl_2 在 CS_2 溶液中的起始浓度均为 0.5mol・dm^{-3}。30min 后有 15%的 C_6H_5Cl 转变为 o-$C_6H_4Cl_2$，有 25%转变为 p-$C_6H_4Cl_2$。求 k_1 和 k_2。

解 起始浓度相等的平行二级反应速率公式为：

$$\frac{dx}{dt}=(k_1+k_2)(a-x)^2$$

其中 x 为产物 o-$C_6H_4Cl_2$ 和 p-$C_6H_4Cl_2$ 的总浓度，$x=x_1+x_2$。

$$\frac{dx}{dt}=\frac{dx_1}{dt}+\frac{dx_2}{dt}=k_1(a-x)^2+k_2(a-x)^2$$

所以

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}$$

根据题意，$\frac{k_1}{k_2}=\frac{0.15}{0.25}=0.6$ ①

$$\int_0^x\frac{dx}{(a-x)^2}=\int_0^t(k_1+k_2)dt$$

$$\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}=(k_1+k_2)t$$

将 $t=30\text{min}$ 时，$x=0.15a+0.25a=0.40a$ 代入上式

$$k_1+k_2=0.044\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1} \quad ②$$

联立①、②式，解得 $k_1=1.67\times10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$，$k_2=2.78\times10^{-2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$。

例题 10-5 试证明，相同反应级数的平行反应：

$$E_a=\Sigma k_iE_i/\Sigma k_i$$

证 设一平行反应，反应级数相同，速率常数和活化能分别为 k_i、E_i，产物的总浓度为 x，反应物起始浓度为 a，则反应速率公式为：

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=(\Sigma k_i)(a-x)^n=k(a-x)^n$$

所以

$$k=\Sigma k_i$$

根据阿累尼乌斯公式：

$$\begin{aligned}\frac{E_a}{RT^2}&=\frac{\mathrm{dln}(k/[k])}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{dln}\Sigma(k_i/[k])}{\mathrm{d}T}\\&=\frac{1}{\Sigma k_i}\frac{\mathrm{d}\Sigma k_i}{\mathrm{d}T}\\&=\frac{1}{\Sigma k_i}\frac{\mathrm{d}\Sigma A_i\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\mathrm{d}T}\\&=\frac{1}{\Sigma k_i}\frac{\Sigma A_i\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)E_i}{RT^2}\\&=\frac{\Sigma k_iE_i}{(\Sigma k_i)RT^2}\end{aligned}$$

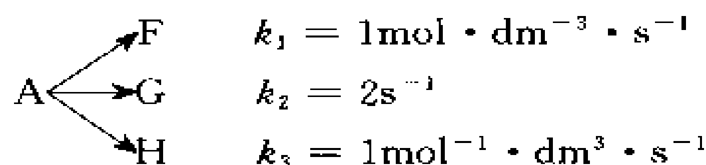
所以

$$E_a=\frac{\Sigma k_iE_i}{\Sigma k_i}$$

若是两个级数相同的平行反应，即得(10-7)式：

$$E_a=\frac{k_1E_1+k_2E_2}{k_1+k_2}$$

例题 10-6 某反应物 A 能够同时转化成三种不同的产物 F、G、H，可表示为：



$$k_1 = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$k_2 = 2\text{s}^{-1}$$
$$k_3 = 1\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

反应物初始浓度 $c_{A,0}=2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，设 G 为主产物，F 和 H 为副产物，反应在等容密闭条件下进行。

(1) 反应物浓度 c_A 降到何值时，在何时生成的产物中主产物 G 的分数 $\varphi(c_A)$ 达到最大值？其最大值为多少？

(2) 反应终了时，$c_A=0$，此时反应系统中 G 的浓度 c_G 为多少？

解 (1) 由速率常数的单位可以判断，反应物生成各产物的反应级数是不同的，设均为简单级数反应，反应的速率方程应分别为：

生成 F 为零级反应：

$$\frac{dc_F}{dt} = k_1, \text{即 } dc_F = k_1 dt$$

生成 G 为一级反应：

$$\frac{dc_G}{dt} = k_2 c_A, \text{即 } dc_G = k_2 c_A dt$$

生成 H 为二级反应：

$$\frac{dc_H}{dt} = k_3 c_A^2, \text{即 } dc_H = k_3 c_A^2 dt$$

在任一时刻，生成产物中 G 的分数应为：

$$\varphi(c_A) = \frac{dc_G}{dc_F + dc_G + dc_H} = \frac{k_2 c_A dt}{(k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2)dt}$$

$$= \frac{2c_A}{1 + 2c_A + c_A^2} = \frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}$$

由$\frac{d\varphi(c_A)}{dc_A}=0$，求极值点，即：

$$\frac{d\varphi(c_A)}{dc_A}=\frac{2}{(1+c_A)^2}-\frac{4c_A}{(1+c_A)^3}=0$$

解得：

$$c_A = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即反应物浓度 c_A 降至 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时，此时产物中主产物 G 的分数达到最大值，此最大值应为：

$$\varphi_{max}=\frac{k_2c_A}{k_1+k_2c_A+k_3c_A^2}=\frac{2\times1}{1+2+1}=50\%$$

（2）设任一时刻反应物浓度的变化为$-dc_A$，其中生成主产物 G 的分数为 $\varphi(c_A)$，因此，主产物 G 的浓度增加为：

$$dc_G=\varphi(c_A)(-dc_A)=-\frac{2c_A}{(1+c_A)^2}dc_A$$

当反应物由 $c_{A,0}$减少到 0，反应生成的主产物 G 的浓度应为积分：

$$\int_0^{c_G}dc_G=\int_{c_{A,0}}^0-\frac{2c_A}{(1+c_A)^2}dc_A$$

$$=\int_0^{c_{A,0}}\frac{2c_A}{(1+c_A)^2}dc_A$$

$$c_G=\int_0^{c_{A,0}}\frac{2c_A}{(1+c_A)^2}dc_A$$

$$=\int_0^{c_{A,0}}\left[\frac{2}{1+c_A}-\frac{2}{(1+c_A)^2}\right]dc_A$$

$$=2\ln(1+c_{A,0}/c^{\ominus})+\frac{2}{1+c_{A,0}}-2$$

将 $c_{A,0}=2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$代入上式即得反应终了时，主产物 G 的浓度：

$$c_G=\left[2\ln(1+2)+\frac{2}{1+2}-2\right]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=0.864\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

例题 10-7 某连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$，试证明：(1)若 $k_1 \gg k_2$，则 $\frac{d[C]}{dt}$ 只取决于 k_2；(2)若 $k_1 \ll k_2$，则 $\frac{d[C]}{dt}$ 只取决于 k_1。(《物理化学简明教程》第十章思考题 2)

证 对 1-1 级连串反应：

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

将(10-9)式 $[B]=\frac{k_1 a}{k_2-k_1}(e^{-k_1 t}-e^{-k_2 t})$ 代入上式：

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} a (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

(1) 当 $k_1 \gg k_2$ 时，$k_2 - k_1 \approx -k_1$，$e^{-k_1 t} \ll e^{-k_2 t}$

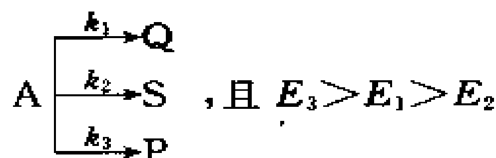
$$\frac{d[C]}{dt} = a k_2 e^{-k_2 t}，只与\ k_2\ 有关。$$

(2) 当 $k_1 \ll k_2$ 时，$k_2 - k_1 \approx k_2$，$e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}$

$$\frac{d[C]}{dt} = a k_1 e^{-k_1 t}，只与\ k_1\ 有关。$$

本题的结果正是复合反应的一种近似处理方法：速率控制步骤法。当 $k_1 \gg k_2$ 时，第二步为速控步，整个反应的速率近似等于第二步的速率 $A \xrightarrow{k_2} C$，所以 $\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2 a e^{-k_2 t}$；当 $k_1 \ll k_2$，第一步为速控步，反应可简化为 $A \xrightarrow{k_1} C$，所以 $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = k_1 a e^{-k_1 t}$。

例题 10-8 有如下平行反应：



，且 $E_3 > E_1 > E_2$

应如何控制反应温度可使主要产品 Q 的产量最大？(《物理化学简明教程》第十章思考题 5)

解 因 $E_3>E_1>E_2$，故要使 Q 成为主要产物，必须控制一个适中的温度。设三个反应均为一级，则其速率可分别表示为：

$$r_1=k_1[\mathrm{A}]=A_1\mathrm{e}^{-E_1/RT}[\mathrm{A}]$$
$$r_2=k_2[\mathrm{A}]=A_2\mathrm{e}^{-E_2/RT}[\mathrm{A}]$$
$$r_3=k_3[\mathrm{A}]=A_3\mathrm{e}^{-E_3/RT}[\mathrm{A}]$$

令 $k=\dfrac{r_2+r_3}{r_1}$，代表主副反应速率之比，则：

$$k=\frac{A_2\mathrm{e}^{-E_2/RT}+A_3\mathrm{e}^{-E_3/RT}}{A_1\mathrm{e}^{-E_1/RT}}$$
$$=\frac{A_2}{A_1}\mathrm{e}^{(E_1-E_2)/RT}+\frac{A_3}{A_1}\mathrm{e}^{(E_1-E_3)/RT}$$

k 值越小，表示副反应越少。将上式对温度求导：

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}=-\frac{A_2}{A_1}\left(\frac{E_1-E_2}{RT^2}\right)\mathrm{e}^{(E_1-E_2)/RT}-\frac{A_3}{A_1}\left(\frac{E_1-E_3}{RT^2}\right)\mathrm{e}^{(E_1-E_3)/RT}$$

当 $\dfrac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}=0$ 时，k 有极小值，此时 T 为最适宜温度。

$$T=\frac{E_3-E_2}{R}\ln\frac{(E_1-E_2)A_2}{(E_3-E_1)A_3}$$

例题 10-9 (1)对于加成反应：



$$\mathrm{CH_3CH{=}CH_2(A)+HCl(B)\longrightarrow CH_3CHClCH_3(P)}$$

在一定时间范围内，发现下列关系：

$$[\mathrm{P}]/[\mathrm{A}]=k[\mathrm{A}]^{m-1}[\mathrm{B}]^{n}\Delta t$$

式中 k 为此反应的实验速率常数。进一步的实验表明：[P]/[A]这一比值与 C_3H_6(A)的浓度无关，[P]/[B]这一比值与 HCl(B)的浓度有关。当 $\Delta t=100\mathrm{h}$ 时，有下列数据：

$[\mathrm{B}]/\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$	0.4	0.2
[P]/[B]	0.05	0.01

试问此反应对每种反应物各为几级反应？

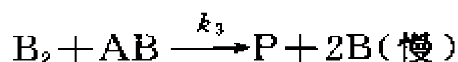
(2) 有人认为上述反应的机理可能是：



$2B \rightleftharpoons B_2 \qquad K_1$（快）



$B+A \rightleftharpoons AB \qquad K_2$（快）



$B_2+AB \xrightarrow{k_3} P+2B$（慢）

请根据此机理导出反应速率公式，说明此机理有无道理。（《物理化学简明教程》第十章习题 20）

解 本题综合性较强。解题的关键是理解题给浓度与时间的关系式与速率方程之间的关系。反应：



$$A + B \longrightarrow P$$

设速率方程为：

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^m[B]^n$$

在一定时间范围内：

$$\Delta[P] = k[A]^m[B]^n\Delta t$$

对于产物，其起始浓度为零，所以 $\Delta[P]=[P]-[P]_0=[P]$。

$$[P] = k[A]^m[B]^n\Delta t$$

整理为：

$$[P]/[A] = k[A]^{m-1}[B]^n\Delta t$$

这就是题给的反应速率表示式。

实验表明：$[P]/[A]$与$[A]$无关，故 $m-1=0, m=1$。

$$[P] = k[A][B]^n\Delta t$$

整理为：

$$[P]/[B] = k[A][B]^{n-1}\Delta t$$

实验表明，$[P]/[B]$与$[B]$有关，所以 $n-1\neq 0$，将题给两组实验数据代入上式，并相除得：

$$\frac{([P]/[B])_2}{([P]/[B])_1} = \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right)^{n-1}，即\frac{0.05}{0.01} = \left(\frac{0.4}{0.2}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\ln 5}{\ln 2} = 3.3 \approx 3$$

因此，反应对 CH_3CHCH_2 为一级反应，对 HCl 为三级反应。其表观速率方程为：

$$\frac{d[P]}{dt}=k[A][B]^3。$$

(2) 由假设的反应机理，第三步为速控步，前二步骤可用平衡浓度法近似处理：

$$\frac{d[P]}{dt}=k_3[B_2][AB]$$

$$K_1=\frac{[B_2]}{[B]^2},K_2=\frac{[AB]}{[A][B]}$$

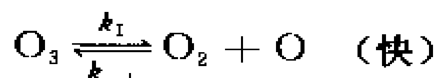
则

$$[B_2]=K_1[B]^2,[AB]=K_2[A][B]$$

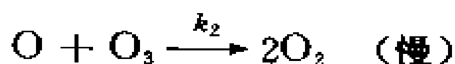
$$\frac{d[P]}{dt}=k_3K_1K_2[A][B]^3=k[A][B]^3$$

其中 $k=k_3K_1K_2$。由假设的反应机理导出的速率方程与实验确定的表观速率方程一致，说明所推断的反应机理有可能是正确的，也就是说有一定道理。但是仅仅据此尚不能断言该机理一定正确，有待进一步实验证实。

例题 10-10 25℃有氧存在时，臭氧分解的机理为：



$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2+O \quad (快)$$



$$O+O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2 \quad (慢)$$

(1) 请分别导出 O_3 分解和 O_2 生成的速率表达式；

(2) 指出两个速率公式中 $k(O_3)$ 与 $k(O_2)$ 的关系；

(3) 指出该分解反应的级数；

(4) 若浓度以 $mol\cdot dm^{-3}$、时间以 s 为单位，指出速率常数的单位；

(5) 已知总反应的表观活化能 $E_a=119.2kJ\cdot mol^{-1}$，$O_3$ 和 O 的标准摩尔生成焓分别为 142.3 和 $247.4kJ\cdot mol^{-1}$，求速控步的反应活化能 E_2。

解 (1)由反应机理知，中间产物 O 非常活泼，只能以极小浓度存在，根据稳态法，O 的浓度保持不变，即：

$$\frac{d[O]}{dt}=k_1[O_3]-k_{-1}[O_2][O]-k_2[O_3][O]=0$$

$$[O]=\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

O_3 的分解速率为：

$$r(O_3)=-\frac{d[O_3]}{dt}=k_1[O_3]-k_{-1}[O_2][O]+k_2[O_3][O]$$

$$=k_1[O_3]-(k_{-1}[O_2]-k_2[O_3])\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

$$=\frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

由于第二步是慢步骤，可以认为 $k_{-1}[O_2]\gg k_2[O_3]$，因此上式可进一步简化为：

$$r(O_3)=\frac{2k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}=k(O_3)\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

O_2 的生成速率：

$$r(O_2)=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[O_3]-k_{-1}[O_2][O]+2k_2[O_3][O]$$

$$=\frac{3k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]}$$

同理可进一步简化为：

$$r(O_2)=\frac{3k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}=k(O_2)\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

本题也可采用平衡浓度法推导上式关系。由反应机理可知，第二步为速控步，第一步可看作近似平衡：

$$[O]=\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[O_3]}{[O_2]}$$

可以假设 O 始终保持平衡浓度，但这并不意味着这一步反应没有 O_3 的分解和 O_2 的生成，由稳态假设可以清楚地看到，这一步反应

的净速率与第二步反应速率相等，即：

$$k_1[O_3]-k_{-1}[O_2][O]=k_2[O][O_3]$$

这就意味着，根据计量关系，当第二步反应消耗 1 分子 O_3 的同时，在第一步反应中也消耗 1 分子 O_3，当第二步反应生成 2 分子 O_2 的同时，在第一步反应中生成了 1 分子 O_2，所以：

$$r(O_3)=2k_2[O_3][O]=\frac{2k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}=k(O_3)\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

$$r(O_2)=3k_2[O_3][O]=\frac{3k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[O_3]^2}{[O_2]}=k(O_2)\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

其结果与稳态法一致。

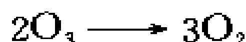
(2) 由上述结果可见

$$k(O_3):k(O_2)=2:3$$

即

$$\frac{k(O_3)}{2}=\frac{k(O_2)}{3}$$

O_3 分解反应的计量方程应为：



$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

根据(9-2)式： $r=\frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt}=-\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}=\frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt}$

$k(O_2)$和 $k(O_3)$的关系与计量系数相对应，符合上式的关系。

(3) 由导出的速率方程可见，该反应对 O_3 为二级，对 O_2 为负一级，总反应级数为一级，但不是简单级数反应。

(4) 由于总反应级数为一级，其速率常数单位应为 s^{-1}。

(5) 第一步反应 $O_3 \rightleftharpoons O_2+O$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为：(设不随温度变化)

$$\Delta_r H_m^\ominus=\Delta_f H_m^\ominus(O)-\Delta_f H_m^\ominus(O_3)$$
$$=(247.4-142.3)kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=105.1kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-RT=102.6kJ\cdot mol^{-1}$$

由

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2$$

$$\ln(k/[k]) = \ln K_1 + \ln(k_2/[k])$$

$$\frac{d\ln(k/[k])}{dT} = \frac{d\ln K_1}{dT} + \frac{d\ln(k_2/[k])}{dT}$$

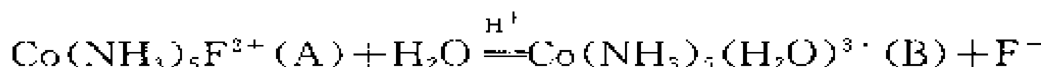
$$-\frac{E_a}{RT^2} = -\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

$$E_a = \Delta_r U_m - E_2$$

$$E_2 = E_a - \Delta_r U_m^{\ominus} = (119.2 - 102.6)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 16.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例题 10-11 反应：



$$Co(NH_3)_5F^{2+}(A) + H_2O \xrightarrow{H^+} Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+}(B) + F^-$$

被酸催化。若反应速率公式为：

$$r = k[A]^{\alpha}[H^+]^{\beta}$$

在一定温度及初始浓度条件下测得分数衰期如下：

T/K	298	298	308
$[A]/mol \cdot dm^{-3}$	0.1	0.2	0.1
$[H^+]/mol \cdot dm^{-3}$	0.01	0.02	0.01
$t_{1/2}/10^2s$	36	18	18
$t_{1/4}/10^2s$	72	36	36

其中 $t_{1/4}$ 是指当反应物浓度为起始浓度的 1/4 时所需时间。求：

(1) 反应级数 α 和 β 的数值；

(2) 不同温度时的反应速率常数 k 值；

(3) 反应实验活化能 E_a 值。

解 因 H^+ 为催化剂，反应过程中浓度保持不变，可将其并入 k 项，则速率方程为 $r = k'[A]^{\alpha}$。

(1) 从第 1、第 2 组数据看，298K 时，浓度虽不同，但 $t_{1/2} : t_{1/4} = 1 : 2$，这是一级反应的特点（见《物理化学简明教程》第九章习题

15)，所以 $\alpha=1$。$r=k'[A]$。

$$k'=k[H^+]^\beta=\ln 2/t_{1/2}$$

$$k'_1=k(0.01)^\beta, k'_2=k(0.02)^\beta$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}=\frac{k'_2}{k'_1}=\frac{k(0.02)^\beta}{k(0.01)^\beta}=2^\beta$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}=\frac{3600}{1800}=2$$

两式相比得 $\beta=1$。速率公式为 $r=k[A][H^+]$，二级反应。

(2) 一级反应的半衰期：

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k'}=\frac{\ln 2}{k[H^+]}$$

$$k(298K)=\frac{\ln 2}{[H^+]t_{1/2}}=\left(\frac{\ln 2}{0.01\times 3600}\right)mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

$$=1.9\times 10^{-2}mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

$$k(308K)=\left(\frac{\ln 2}{0.01\times 1800}\right)mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

$$=3.8\times 10^{-2}mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

(3) $E_a=R\dfrac{T_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\dfrac{k(T_2)}{k(T_1)}$

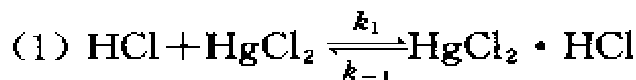
$$=R\left(\frac{298\times 308}{10}\right)\ln 2=52.9kJ\cdot mol^{-1}$$

例题 10-12 生产聚氯乙烯的原料氯乙烯是以 $HgCl_2$ 为催化剂，由乙炔和氯化氢进行加成反应而合成，其整体反应是：



$$C_2H_2(g)+HCl(g)\longrightarrow C_2H_3Cl$$

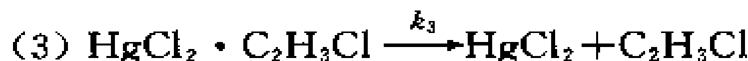
反应机理为：



(1) $HCl+HgCl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HgCl_2\cdot HCl$



(2) $C_2H_2+HgCl_2\cdot HCl \xrightarrow{k_2} HgCl_2\cdot C_2H_3Cl$



(3) $HgCl_2\cdot C_2H_3Cl \xrightarrow{k_3} HgCl_2+C_2H_3Cl$

假若(2)为控制步骤，吸附符合朗格缪尔方程，试导出该催化反应

的速率方程，并讨论 HCl 的气相分压力对表观反应级数的影响。

解 分析反应机理可见，步骤(1)是吸附过程，步骤(2)是气相中的 C_2H_2 与吸附在催化剂表面的 HCl 反应过程，步骤(3)是产物脱附过程。由于(2)是速控步，所以反应的速率方程应为：

$$r = k_2 p(C_2H_2)\theta(HCl)$$

式中 $p(C_2H_2)$ 是 C_2H_2 气相分压力，$\theta(HCl)$ 是 HCl 在催化剂表面的覆盖度，由于吸附符合朗缪尔方程，所以：

$$\theta(HCl) = \frac{b(HCl)p(HCl)}{1 + b(HCl)p(HCl) + b(C_2H_3Cl)p(C_2H_3Cl)}$$

其中 $b(HCl)=k_1/k_{-1}$，由于 C_2H_3Cl 的脱附是控制步骤以后的快步骤，即 $b(C_2H_3Cl)p(C_2H_3Cl)\ll 1+b(HCl)p(HCl)$，所以上式可简化为：

$$\theta(HCl) = \frac{b(HCl)p(HCl)}{1 + b(HCl)p(HCl)} = \frac{k_1 p(HCl)}{k_{-1} + k_1 p(HCl)}$$

因此，该催化反应的速率方程可表示为：

$$r = \frac{dp(C_2H_3Cl)}{dt} = k_2 p(C_2H_2)\theta(HCl)$$

$$= \frac{k_1 k_2 p(C_2H_2)p(HCl)}{k_{-1} + k_1 p(HCl)}$$

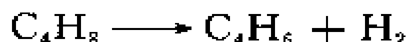
讨论：(1) 当 $p(HCl)$ 很高，即 $k_1 p(HCl)\gg k_{-1}$ 时，速率方程可简化为 $r=k_2 p(C_2H_2)$，表观反应表现为一级反应。

(2) 当 $p(HCl)$ 很低，即 $k_1 p(HCl)\ll k_{-1}$ 时，速率方程可简化为：

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p(HCl)p(C_2H_2) = kp(HCl)p(C_2H_2)$$

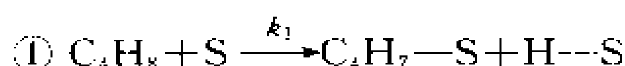
表观反应表现为二级反应。

例题 10-13 丁烯在氧化铬和氧化铝催化剂表面上脱氢生成丁二烯，其总反应为：

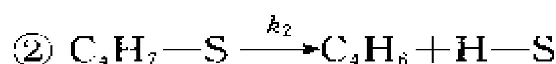


$$C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6 + H_2$$

可能的反应机理是：



$$① \ C_4H_8+S \xrightarrow{k_1} C_4H_7—S+H—S$$



$$② \ C_4H_7—S \xrightarrow{k_2} C_4H_6+H—S$$



$$③ \ 2H—S \xrightarrow{k_3} H_2+2S$$

其中 S 代表催化剂表面活性中心，已知 $k_3 \gg k_1$，$k_3 \gg k_2$，而 $k_1 \approx k_2$，试导出该催化反应的速率方程。

解　由于 $k_3 \gg k_1$，$k_3 \gg k_2$，而 $k_1 \approx k_2$，所以该反应没有明确的速控步，不宜采用平衡浓度法处理。由稳态条件：

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1 p(C_4H_8)\theta_0 - k_2\theta_1 = 0$$

其中 θ_1 为 C_4H_7—S 在催化剂表面的覆盖度，θ_0 为未被覆盖的催化剂表面。由于 k_3 很大，说明 H—S 的脱附是极快步骤，因此 H—S 在催化剂表面的覆盖度可忽略不计，所以：

$$\theta_0 \approx 1 - \theta_1$$

将 θ_0 代入上式，即得：

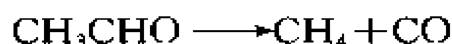
$$k_1 p(C_4H_8)(1 - \theta_1) = k_2\theta_1$$

$$\theta_1 = \frac{k_1 p(C_4H_8)}{k_2 + k_1 p(C_4H_8)}$$

丁二烯的生成速率为：

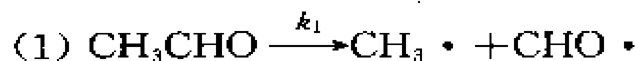
$$r = k_2\theta_1 = \frac{k_1 k_2 p(C_4H_8)}{k_2 + k_1 p(C_4H_8)}$$

例题 10-14　乙醛的气相热分解反应为：



$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$$

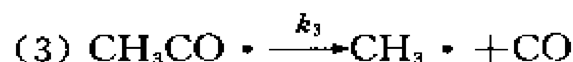
有人认为此反应由下列几步基元反应构成：



$$(1) \ CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot +CHO\cdot$$



$$(2) \ CH_3\cdot +CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4+CH_3CO\cdot$$



$$(3) \ CH_3CO\cdot \xrightarrow{k_3} CH_3\cdot +CO$$



$$(4) \ 2CH_3\cdot \xrightarrow{k_4} C_2H_6$$

试证明此反应的速率公式为：

$$\frac{d[CH_4]}{dt}=k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$$（《物理化学简明教程》第十章习题 18）

证　产物 CH_4 的生成速率为：

$$\frac{d[CH_4]}{dt}=k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]$$

反应的中间产物为活泼的自由基，故按稳态法处理：

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt}=k_1[CH_3CHO]-k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]$$

$$+k_3[CH_3CO\cdot]-2k_4[CH_3\cdot]^2=0$$

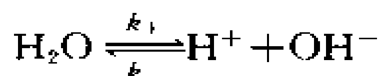
$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt}=k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]-k_3[CH_3CO\cdot]=0$$

两式相加得：$k_1[CH_3CHO]=2k_4[CH_3\cdot]^2$

$$[CH_3\cdot]=\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt}=\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}k_2[CH_3CHO]^{3/2}=k[CH_3CHO]^{3/2}$$

例题 10-15　水的解离反应：

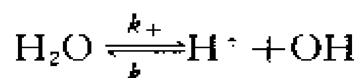


$$H_2O\underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}}H^++OH^-$$

当温度由 15℃跃升至 25℃以后，测得其弛豫时间 $\tau=37\mu s$，已知 25℃时水的离子积 $K_W^{\ominus}=1.0\times10^{-14}$，水的浓度为 $55.5mol\cdot dm^{-3}$，求此反应的 k_+ 和 k_-。（《物理化学简明教程》第十章习题 34）

解　弛豫法是测定快速对峙反应速率常数的一种方法。其原理是对已经达到平衡的反应系统扰动，使反应系统稍稍偏离平衡状态，然后观察系统恢复平衡的过程。扰动的方法常有使温度、压力或其他因素突然产生微小变化。本题就是采用温度跃升的方法。

对于水的解离反应：



$$H_2O\underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}}H^++OH^-$$

$t=0$:　　a　　0　　0

$t=t$:　　$a-x$　　x　　x

$$\frac{dx}{dt}=k_+(a-x)-k_- x^2$$

达平衡时，$\frac{dx}{dt}=0$，$k_+(a-x_e)=k_- x_e^2$。

快速微扰平衡，反应偏离平衡：$\Delta x=x-x_e$，即：

$$x = x_e + \Delta x$$

由于 H_2O 的解离度很小，其浓度 $a-x\approx a$，反应速率为：

$$r=\frac{dx}{dt}=\frac{d\Delta x}{dt}=k_+a-k_-(x_e+\Delta x)^2$$

$$=k_+a-k_-x_e^2-2k_- x_e\Delta x-k_-(\Delta x)^2$$

由于平衡时，正向反应速率与逆向反应速率相等，即：

$$k_+ a = k_- x_e^2$$

又由于 Δx 极小，上式中 $(\Delta x)^2$ 可忽略不计，因此：

$$\frac{d\Delta x}{dt}=-2k_- x_e\Delta x$$

积分得：

$$\ln(\Delta x) = -2k_- x_e t + B = -kt + B$$

显然，这与一级反应速率公式类似，其中 k 称为衰减常数，其倒数 $\frac{1}{k}=\tau$ 定义为弛豫时间。

25℃时，$K_W^{\ominus}=x_e^2=1.0\times10^{-14}$

$$x_e = 1.0\times10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

平衡常数：

$$K_c=\frac{k_+}{k_-}=\frac{x_e^2}{a-x_e}=\frac{x_e^2}{a}=1.80\times10^{-16}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

由实验测定的弛豫时间：

$$\tau=\frac{1}{2k_- x_e}$$

$$k_- = \frac{1}{2\tau x_e} = \frac{1}{2\times 37\times 10^{-6}\times 1.0\times 10^{-7}} \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$= 1.35\times 10^{11} \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

$$k_+ = K_c k_- = (1.80\times 10^{-16}\times 1.35\times 10^{11})\mathrm{s^{-1}} = 2.43\times 10^{-5}\mathrm{s^{-1}}$$

本题中，由于水的解离度很小，H_2O 的浓度可视为常数，问题略有简化。假若是解离度较大、不宜简化的情况，按照同样的推导方法可以得到弛豫时间：

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_+ + 2k_- x_e}$$

本题若按上式计算，所得结果一样。

10.3 习题解答

习题 1 某对峙反应 $A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B$，其中 $k_+ = 0.006\mathrm{min^{-1}}$，$k_- = 0.002\mathrm{min^{-1}}$。如果反应开始时为纯 A，试问：(1)A 和 B 的浓度达到相等需多少时间？(2) 100min 时，A 和 B 的浓度比为多少？

解 1-1 级对峙反应的动力学公式为：

$$\ln\frac{k_+ a}{k_+ a - (k_+ + k_-)x} = (k_+ + k_-)t$$

(1) [A]=[B]时，$x = \frac{a}{2}$ 所以：

$$t = \frac{1}{k_+ + k_-}\ln\frac{2k_+}{k_+ - k_-}$$

$$= \left(\frac{1}{0.006+0.002}\ln\frac{2\times 0.006}{0.006-0.002}\right)\mathrm{min} = 137\mathrm{min}$$

(2) $x = \frac{k_+ a}{k_+ + k_-}[1-\exp(-(k_+ + k_-)t)]$

代入 $k_+ = 0.006\mathrm{min^{-1}}$，$k_- = 0.002\mathrm{min^{-1}}$，$t = 100\mathrm{min}$。

$$x/a = 0.413$$

$$\frac{[A]}{[B]}=\frac{a-x}{x}=1.42$$

习题 2　453℃时，1，2-二甲基环丙烷的顺反异构体的转化是 1-1 级对峙反应，顺式的质量分数随时间的变化如下：

t/s	0	45	90	225	360	585	∞
w(顺式异构体)$\times 10^2$	100	89.2	81.1	62.3	50.7	39.9	30.0

试求此反应的：(1)平衡常数 K_c；(2) 正、逆向反应速率常数。

解　(1)　　　　　顺式$\underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}}$反式

$t=\infty$(平衡时)：　　$a-x_e$　　x_e

$$K_c=\frac{x_e}{a-x_e}=\frac{0.700a}{a-0.700a}=2.33$$

(2) 对 1-1 级对峙反应：$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=\frac{k_+a}{x_e}t$

以 $\ln\frac{x_e}{x_e-x}$对 t 作图，所需数据列于下表：

t/s	0	45	90	225	360	585
$\ln\frac{x_e}{x_e-x}$	0	0.168	0.315	0.773	1.22	1.96

得斜率为 $3.32\times10^{-3}s^{-1}$，相关系数 $r=0.9999$。

$$k_+=\text{斜率}\times\frac{x_e}{a}=2.32\times10^{-3}s^{-1}$$

$$k_-=\frac{k_+}{K_c}=9.97\times10^{-4}s^{-1}$$

习题 3　某对峙反应 A$\underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}}$B，反应起始时，物质 A 的浓度为 $18.23mol\cdot dm^{-3}$；实验测得反应各时刻物质 B 的浓度数据如下：

t/min	0	21	100	∞
[B]/$mol\cdot dm^{-3}$	0	2.41	8.90	13.28

试求正、逆向反应的速率常数。

解 1-1 级对峙反应的速率公式为：

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_+ + k_-)t$$

将 $x_e = 13.28 \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，$x$ 和 t 代入上式，得 $k_+ + k_-$ 值为 $9.54 \times 10^{-3} \mathrm{min^{-1}}$ 和 $1.11 \times 10^{-2} \mathrm{min^{-1}}$。

取平均值：

$$k_+ + k_- = 1.03 \times 10^{-2} \mathrm{min^{-1}}$$

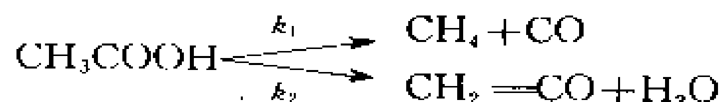
又

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{13.28}{18.23 - 13.28} = 2.68$$

解得：

$$k_+ = 7.50 \times 10^{-3} \mathrm{min^{-1}}, k_- = 2.80 \times 10^{-3} \mathrm{min^{-1}}$$

习题 4 高温时，醋酸的分解反应按下式进行：



$$CH_3COOH \xrightarrow{k_1} CH_4 + CO$$
$$CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_2 = CO + H_2O$$

在 1189K 时，$k_1 = 3.74 \mathrm{s^{-1}}$，$k_2 = 4.65 \mathrm{s^{-1}}$，试计算：(1) 醋酸分解掉 99% 所需时间；(2) 这时所得到的 $CH_2 = CO$ 的产量（以醋酸分解的百分数表示）。

解 (1) 1-1 级平行反应的动力学公式为：

$$\ln \frac{1}{1 - x/a} = (k_1 + k_2)t$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1 - x/a} = \left(\frac{1}{3.74 + 4.65} \ln \frac{1}{1 - 0.99} \right) \mathrm{s} = 0.549 \mathrm{s}$$

$$(2) \begin{cases} [CH_4] + [CH_2 = CO] = 0.99a \\ \dfrac{[CH_4]}{[CH_2 = CO]} = \dfrac{k_1}{k_2} \end{cases}$$

解得：

$$\frac{[CH_2 = CO]}{a} = 0.99 \left(\frac{k_2}{k_1 + k_2} \right) = 54.9\%$$

习题 5 见例题 10-3。

习题 6 某平行反应 $A \xrightarrow{(1)k_1} B$，$A \xrightarrow{(2)k_2} C$，反应(1)和(2)的频率因子均为 $10^{13} s^{-1}$，而活化能 $E(1) = 108.8 kJ \cdot mol^{-1}$，$E(2) = 83.69 kJ \cdot mol^{-1}$，试求算 1000K 时产物 B 和 C 浓度的比值是 300K 时多少倍？

解 1-1 级平行反应，产物的浓度比为：

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A\exp(-E_1/RT)}{A\exp(-E_2/RT)} = \exp[(E_2 - E_1)/RT]$$

$$\frac{[B]}{[C]}(1000K) \Big/ \frac{[B]}{[C]}(300K) = \exp\left[\frac{(E_2 - E_1)}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 1150$$

习题 7 某平行反应 $A \xrightarrow{(1)} B$，$A \xrightarrow{(2)} C$，反应(1)和(2)的频率因子分别为 10^{13} 和 $10^{11} s^{-1}$，其活化能分别为 $120 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $80 kJ \cdot mol^{-1}$。试求欲使反应(1)的速率大于反应(2)的速率，需控制温度最低为若干？

解 欲使 $r(1) > r(2)$，即 $k_1 > k_2$，$k_1 = k_2$ 时的温度即为最低温度。

$$A_1 e^{-E_1/RT} \geqslant A_2 e^{-E_2/RT}$$

$$T \geqslant \frac{E_1 - E_2}{R\ln(A_1/A_2)} = \left[\frac{40 \times 10^3}{8.314\ln(10^{13}/10^{11})}\right]K = 1045K$$

习题 8 某连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$，其中 $k_1 = 0.1 min^{-1}$，$k_2 = 0.2 min^{-1}$，在 $t = 0$ 时，$[B] = 0$，$[C] = 0$，$[A] = 1 mol \cdot dm^{-3}$。试求算：(1)B 的浓度达到最大的时间 $t_{B,max}$ 为多少？(2)该时刻 A、B、C 的浓度各为若干？

解 (1) $t_{B,max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = \left(\frac{\ln(0.1/0.2)}{0.1 - 0.2}\right) min = 6.93 min$

(2) 将 $t_{B,max} = 6.93 min$ 代入下列公式：

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} = 0.5 mol \cdot dm^{-3}$$

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 0.25 mol \cdot dm^{-3}$$

$[C]=[A]_0-[A]-[B]=$[illegible]$.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

习题 9 2,3 4,6 二丙酮古罗糖(A)在酸性溶液中水解生成抗坏血酸(B)的反应是一级连串反应：



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

C 是其他分解产物。一定条件下测得 50℃时的 $k_1=0.42\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$，$k_2=0.20\times10^{-4}\ \text{min}^{-1}$。试求 50℃时，生成抗坏血酸的最适宜的反应时间及相应的最大产率。

解 $$t_{B,\max}=\frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1-k_2}=1279\text{min}$$

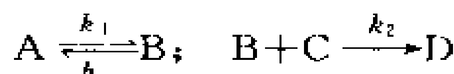
设最大产率为 x：

$$x=\frac{[B]_{\max}}{a}=\frac{k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

$$\approx\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_1t}=97.5\%$$

习题 10 见例题 9-11。

习题 11 某气相复合反应的机理为：



$$A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B;\quad B+C \xrightarrow{k_2} D$$

其中 B 为不稳定中间产物。试用稳定态处理导出该反应的速率公式，并证明在高压条件下该反应表现为一级，而在低压条件下则表现为二级反应。

解 $$r=\frac{d[D]}{dt}=k_2[B][C]$$

稳态法处理：

$$\frac{d[B]}{dt}=0=k_+[A]-k_-[B]-k_2[B][C]$$

$$[B]=\frac{k_+[A]}{k_-+k_2[C]}$$

故

$$r=\frac{k_2k_+}{k_-+k_2[C]}[A][C]$$

当压力足够高时，$k_2[C]\gg k_-$，即 $k_- + k_2[C]\approx k_2[C]$。

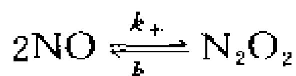
$$r = k_+[A]\text{，表现为一级反应}$$

当压力很低时，$k_- + k_2[C]\approx k_-$。

$$r = \frac{k_+ k_2}{k_-}[A][C] = k[A][C]$$

表现为二级反应。

习题 12 一氧化氮氧化反应的机理如下：





试分别采用稳定态处理和平衡浓度法导出总反应速率公式，并讨论各种方法的适用条件。

解 速率公式为：

$$r = \frac{d[NO_2]}{2dt} = k_2[N_2O_2][O_2]$$

稳态法处理：

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0 = k_+[NO]^2 - k_-[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2]$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_+[NO]^2}{k_- + k_2[O_2]}$$

$$r = \frac{k_+ k_2}{k_- + k_2[O_2]}[NO]^2[O_2]$$

稳定态处理的条件：中间产物$[N_2O_2]$很活泼因而其浓度很小，使$k_+[NO]^2 - k_-[N_2O_2] = k_2[NO_2][O_2]$，不难看出当 $k_- + k_2[O_2]\gg k_+$时，能满足此条件。

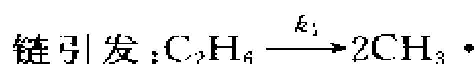
平衡浓度法处理：

$$[N_2O_2] = \frac{k_+}{k_-}[NO]^2$$

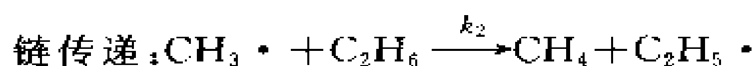
$$r = \frac{k_+ k_2}{k_-}[NO]^2[O_2]$$

条件 $k_{-} \gg k_2[O_2]$，即第二步为速控步，k_2 很小。若把此条件代入到稳态法处理的速率公式中，两种不同处理方法能得到相同的结果。

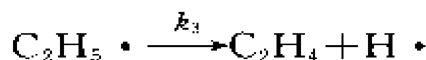
习题 13 实验表明，$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$ 为一级反应。有人认为此反应为链反应，并提出可能的反应机理如下：



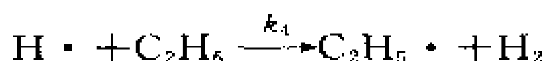
链引发：$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3\cdot$



链传递：$CH_3\cdot + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5\cdot$



$C_2H_5\cdot \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H\cdot$



$H\cdot + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} C_2H_5\cdot + H_2$



链中止：$H\cdot + C_2H_5\cdot \xrightarrow{k_5} C_2H_6$

试用稳定态处理：证明此链反应速率的最后结果是与 C_2H_6 浓度的一次方成正比。并表明一级反应速率常数 k 与上述五个基元反应速率常数之间的关系。

解 分别设以上各基元反应的速率为 r_1、r_2、r_3、r_4、r_5，反应速率为：

$$r = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = r_3 = k_3[C_2H_5\cdot]$$

或

$$r = \frac{d[H_2]}{dt} = r_4 = k_4[H\cdot][C_2H_6]$$

即

$$r = (r_3 r_4)^{1/2} = (k_3 k_4[H\cdot][C_2H_5\cdot][C_2H_6])^{1/2} \qquad ①$$

稳定态处理：

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt} = 2r_1 - r_2 = 0 \qquad ②$$

$$\frac{d[C_2H_5\cdot]}{dt} = r_2 - r_3 + r_4 - r_5 = 0 \qquad ③$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 = 0 \qquad ④$$

②－③＋①得 $r_1=r_5$，即：

$$k_1[C_2H_6]=k_5[H\cdot][C_2H_5\cdot]$$

代入①式：

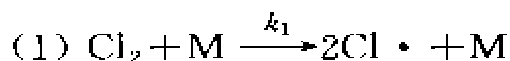
$$r=\left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]=k[C_2H_6]$$

习题 14 光气生成和解离的总反应是：



$$CO+Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

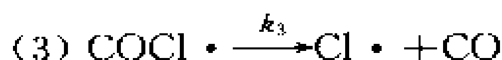
其反应机理如下：



(1) $Cl_2+M \xrightarrow{k_1} 2Cl\cdot+M$



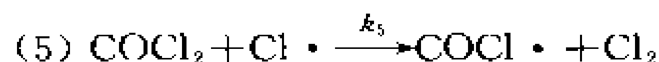
(2) $Cl\cdot+CO \xrightarrow{k_2} COCl\cdot$



(3) $COCl\cdot \xrightarrow{k_3} Cl\cdot+CO$



(4) $COCl\cdot+Cl_2 \xrightarrow{k_4} COCl_2+Cl\cdot$



(5) $COCl_2+Cl\cdot \xrightarrow{k_5} COCl\cdot+Cl_2$



(6) $2Cl\cdot+M \xrightarrow{k_6} Cl_2+M$

反应(1)、(6)和(2)、(3)均易达到平衡；对于光气的生成，反应(4)为速率控制步骤；对于光气的解离，反应(5)为速率控制步骤。试分别导出光气生成和解离的速率公式。

解 对于光气的生成和解离过程，其反应速率均等于速率控制步骤的速率，即：

$$r_+=r_4=k_4[COCl\cdot][Cl_2] \quad ①$$

$$r_-=r_5=k_5[COCl_2][Cl\cdot] \quad ②$$

根据题意，(1)、(6)和(2)、(3)均易达到平衡，所以可用平衡浓度法处理：

$$K_1=\frac{k_1}{k_6}=\frac{[Cl\cdot]^2}{[Cl_2]} \quad ③$$

$$K_2=\frac{k_2}{k_3}=\frac{[COCl\cdot]}{[Cl\cdot][CO]} \quad ④$$

则

$$[Cl\cdot]=\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[Cl_2]^{1/2} \quad ⑤$$

$$[COCl\cdot]=\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}\frac{k_2}{k_3}[Cl_2]^{1/2}[CO] \quad ⑥$$

将⑥、⑤式分别代入①、②式，得：

$$r_+=\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}\frac{k_2k_4}{k_3}[CO][Cl_2]^{3/2}=k_+[CO][Cl_2]^{3/2}$$

$$r_-=k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[COCl_2][Cl_2]^{1/2}=k_-[COCl_2][Cl_2]^{1/2}$$

习题 15 甲醇蒸汽在空气中的爆炸低限和高限分别是 7.3% 和 36%（体积分数），已知甲醇饱和蒸汽压 p 与温度 T 的关系为（适用于－10℃～80℃）：

$$\ln(p/\mathrm{Pa})=25.1631-\frac{4609.82}{(T/\mathrm{K})}$$

工业上以甲醇和空气为原料制备甲醛。(1)当用银作催化剂时，混合气总压力为 1.07×10^5Pa，反应器在甲醇过量的条件下操作，即在爆炸高限以上工作，试求反应开始点火时，甲醇蒸发器的温度不得低于多少度？(2)当用铁钼催化剂时，混合气总压力为标准压力，是在甲醇不足而空气过量的条件下操作，即在爆炸低限以下工作，试求点火时，甲醇蒸发器的温度不得高于多少度？

解 (1) 甲醇的饱和蒸汽压不能低于爆炸高限，即：

$$25.1631-\frac{4609.82}{(T/\mathrm{K})}\geqslant\ln(1.07\times10^5\times0.36)$$

$$T\geqslant316\mathrm{K}$$

(2) p(甲醇)$\leqslant10^5\times0.073$Pa

$$25.1631-\frac{4609.82}{(T/\mathrm{K})}\leqslant\ln(10^5\times0.073)$$

$$T\leqslant283\mathrm{K}$$

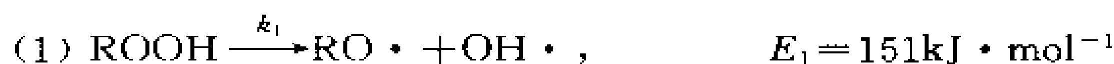
习题 16 异丙苯($C_6H_5C(CH_3)_2$—H)氧化为过氧化氢异丙苯($C_6H_5C(CH_3)_2$—OOH)的反应式可简单表示为：



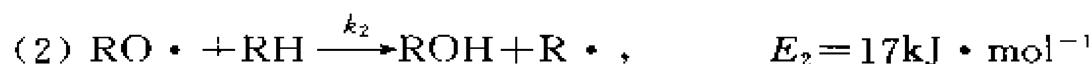
$$R—H+O_2 \longrightarrow ROOH$$

一般应在异丙苯中先加入 2.5%的过氧化氢异丙苯作为引发剂。此反应的机理如下：

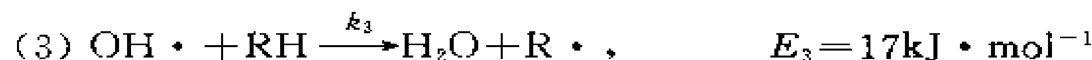
链引发：



$$(1)\ ROOH \xrightarrow{k_1} RO\cdot + OH\cdot, \qquad E_1=151\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$(2)\ RO\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROH + R\cdot, \qquad E_2=17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

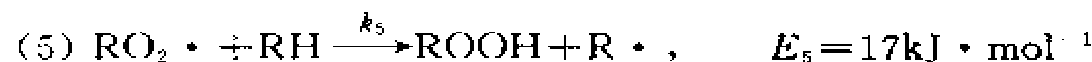


$$(3)\ OH\cdot + RH \xrightarrow{k_3} H_2O + R\cdot, \qquad E_3=17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

链传递：

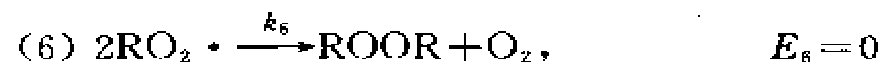


$$(4)\ R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_4} RO_2\cdot, \qquad E_4=17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$(5)\ RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_5} ROOH + R\cdot, \qquad E_5=17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

链中止：



$$(6)\ 2RO_2\cdot \xrightarrow{k_6} ROOR + O_2, \qquad E_6=0$$

试导出该反应的速率公式，并求出反应的表观活化能 E_a。说明此反应为什么有一个诱导期，这是一个反应越来越快的过程？

解 根据机理，反应速率公式为：

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_5[RO_2\cdot][RH] \qquad ①$$

用稳态法处理：

$$\frac{d[RO_2\cdot]}{dt} = k_4[R\cdot][O_2] - k_5[RO_2\cdot][RH] - 2k_6[RO_2\cdot]^2 = 0 \qquad ②$$

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_2[RO_2\cdot][RH] + k_3[OH\cdot][RH] - k_4[R\cdot][O_2] + k_5[RO_2\cdot][RH] = 0 \qquad ③$$

$$\frac{d[RO\cdot]}{dt} = k_1[ROOH] - k_2[RO\cdot][RH] = 0 \qquad ④$$

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = k_1[ROOH] - k_3[OH\cdot][RH] = 0 \qquad ⑤$$

②+③+④+⑤，得：

$$2k_1[\mathrm{ROOH}] = 2k_6[\mathrm{RO_2}\cdot]^2$$

$$[\mathrm{RO_2}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}[\mathrm{ROOH}]^{1/2}$$

代入①式得：

$$r = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{ROOH}]}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} k_5[\mathrm{ROOH}]^{1/2}[\mathrm{RH}]$$

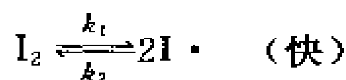
$$r = k[\mathrm{ROOH}]^{1/2}[\mathrm{RH}] \qquad ⑥$$

由于 $k=\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2}k_5$，所以：

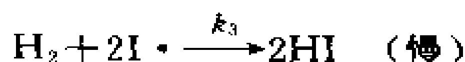
$$E_a = E_5 + \frac{1}{2}(E_1 - E_6) = 92.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

由⑥式可看出，反应速率与产物浓度的平方根成正比。在反应初始阶段速率较慢，随着反应进行，产物 ROOH 浓度增加，使反应加速，因此在诱导期反应越来越快。当反应进行到一定程度时，反应物 RH 浓度明显降低，抵消了 ROOH 的加速作用，反应速率才开始转为下降。

习题 17 高温下，H_2 和 I_2 生成 HI 的气相反应，有人认为其反应机理为：



$$\mathrm{I_2} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{I}\cdot \quad （快）$$



$$\mathrm{H_2} + 2\mathrm{I}\cdot \xrightarrow{k_3} 2\mathrm{HI} \quad （慢）$$

试证明此反应的速率公式为：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HI}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

解 根据上述机理，可用平衡浓度法处理：

$$k_1/k_2 = [\mathrm{I}\cdot]^2/[\mathrm{I_2}]$$

反应速率为：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HI}]}{\mathrm{d}t} = k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{I}\cdot]^2 = \frac{k_1k_3}{k_2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}] = k[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

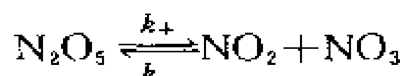
习题 18 见例题10-14。

习题 19 反应 $N_2O_5+NO \longrightarrow 3NO_2$ 在25℃时进行。第一次实验：$p_i(N_2O_5)=1.0\times10^2$Pa，$p_i(NO)=1.0\times10^4$Pa（$p_i$ 表示初始分压力），以 $\ln p(N_2O_5)$ 对 t 作图得一直线，由图还求得 N_2O_5 的半衰期为2h；第二次实验：$p_i(N_2O_5)=p_i(NO)=5.0\times10^3$Pa，并测得下列数据：

t/h	0	1	2
p(总)/10^3Pa	10.0	11.5	12.5

(1) 设实验的速率公式形式为 $r=k[p(N_2O_5)]^{\alpha}[p(NO)]^{\beta}$。试求 α、β 值，并求算反应的表观速率常数 k 值；

(2) 设该反应的机理为：



$$N_2O_5 \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} NO_2+NO_3$$



$$NO+NO_3 \xrightarrow{k_2} 2NO_2$$

试推断在怎样的条件下，由该机理导出的速率公式能够与实验结果一致？

(3) 当 $p_i(N_2O_5)=1.00\times10^4$Pa，$p_i(NO)=1.0\times10^2$Pa，NO反应掉一半需要多少时间？

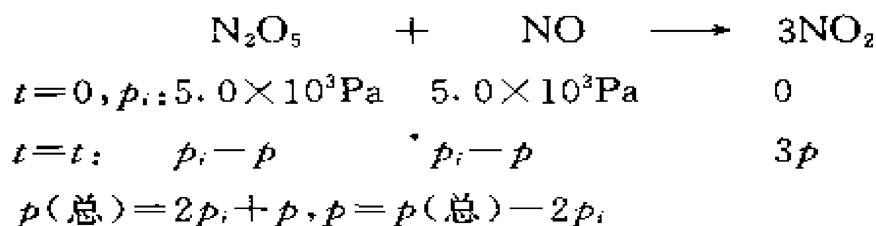
解 (1) $r=k[p(N_2O_5)]^{\alpha}[p(NO)]^{\beta}$

由第一次实验，$p_i(NO)\gg p_i(N_2O_5)$，故：

$$r=k'[p(N_2O_5)]^{\alpha}$$

因 $\ln[p(N_2O_5)/Pa]$-t 图为一直线，这是一级反应特征，故 $\alpha=1$。

由第二次实验，根据计量方程式：



$$\begin{array}{llll} & N_2O_5 & + \quad NO & \longrightarrow \quad 3NO_2 \\ t=0, p_i: & 5.0\times10^3\text{Pa} & 5.0\times10^3\text{Pa} & \quad 0 \\ t=t: & p_i-p & p_i-p & \quad 3p \end{array}$$

p(总)$=2p_i+p$，$p=p$(总)$-2p_i$

当 $t=1\mathrm{h}$，反应物消耗的分数为：

$$\frac{p(总)-2p_i}{p_i}=\frac{(11.5-2\times5.0)\times10^3}{5.0\times10^3}=30\%$$

当 $t=2\mathrm{h}$，反应物消耗的分数为：

$$\frac{p(总)-2p_i}{p_i}=\frac{(12.5-2\times5.0)\times10^3}{5.0\times10^3}=50\%$$

在第二个 1 小时内，反应物又消耗了：$\dfrac{0.50-0.30}{0.70}\approx30\%$，可见该反应的分数寿期与初始浓度无关，这是一级反应的特点。

由于 $p_i(N_2O_5)=p_i(NO)$，故：

$$r=k[p(N_2O_5)]^{\alpha}[p(NO)]^{\beta}=k[p(N_2O_5)]^{\alpha+\beta}$$

由上面的分析，$\alpha+\beta=1$，所以 $\beta=0$。

$$k'=k=\frac{\ln2}{t_{1/2}}=0.35\mathrm{h}^{-1}$$

(2) 由反应机理，速率公式为：

$$r=-\frac{\mathrm{d}p(NO)}{\mathrm{d}t}=k_2p(NO)p(NO_3) \qquad ①$$

利用稳定态处理：

$$\frac{\mathrm{d}p(NO_3)}{\mathrm{d}t}=k_+p(N_2O_5)-k_-p(NO_2)p(NO_3)-k_2p(NO)p(NO_3)=0$$

得

$$p(NO_3)=\frac{k_+p(N_2O_5)}{k_-p(NO_2)+k_2p(NO)} \qquad ②$$

代入①式得：

$$r=\frac{k_+k_2p(NO)p(N_2O_5)}{k_-p(NO_2)+k_2p(NO)} \qquad ③$$

当满足 $k_-p(NO_2)\ll k_2p(NO)$ 条件时，③式可以化为：

$$r=k_+p(N_2O_5)=kp(N_2O_5) \qquad ④$$

与实验结果一致。

(3) 根据实验得反应速率公式为④式，所以：

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{p_i(N_2O_5)}{p(N_2O_5)}$$

当 NO 反应掉一半时：

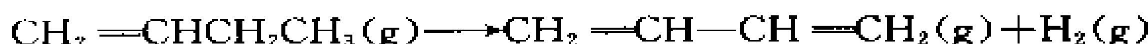
$$p(N_2O_5)=p_i(N_2O_5)-\frac{1}{2}p_i(NO)=9950\text{Pa}$$

$$t=\left(\frac{3600}{0.35}\ln\frac{1.0\times10^4}{9950}\right)\text{s}=51.5\text{s}$$

习题 20 见例题 10-9。

习题 21 合成橡胶的主要原料是丁二烯，有人想由 1-丁烯来合成丁二烯，并提出以下两个方案：

(1) 1-丁烯脱氢制丁二烯：



$$CH_2=CHCH_2CH_3(g)\longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2(g)+H_2(g)$$

(2) 1-丁烯氧化脱水制丁二烯：



$$CH_2=CHCH_2CH_3(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow$$



$$CH_2=CH-CH=CH_2(g)+H_2O(g)$$

为了加速反应需寻求合适的催化剂，试判断上述方案中哪个是可行的(所需热力学数据自己查找)。

解 查表得 25℃时 1-丁烯、丁二烯、$H_2O(g)$的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 分别为 72.05、153.68、−228.60kJ · mol⁻¹。对反应(1)和(2)：

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1)=(153.68-72.05)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=81.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\gg0$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2)=(153.68-228.60-72.05)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-146.97\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}<0$$

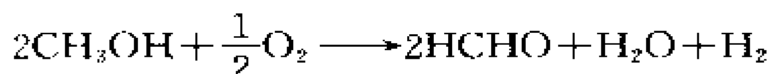
可见方案(1)不可行。

习题 22 反应 $2HI\longrightarrow H_2+I_2$ 在无催化剂存在时，其活化能 E_a(非催化)$=184.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；在以 Au 作催化剂时，反应的活化能 E_a(催化)$=104.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。若反应在 503K 时进行，如果指前因子 A(催化)值比 A(非催化)值小 10^8 倍，试估计以 Au 为催化剂的反应速率常数将比非催化的大多少倍？

解 $\dfrac{k(\text{催化})}{k(\text{非催化})}=\dfrac{A(\text{催化})}{A(\text{非催化})}e^{-[E_a(\text{催化})-E_a(\text{非催化})]/RT}$

$$=10^{-8}e^{-(104.6-184.1)/(8.314\times 503)}=1.8$$

习题 23 某工厂以 Ag 作催化剂由甲醇氧化制甲醛，其反应为：



$$2CH_3OH+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2HCHO+H_2O+H_2$$

已知原料甲醇每小时的进料量是 $2.5\times 10^3 dm^3$，每小时生成含甲醛为 36.7%（质量分数，下同）、含甲醇为 7.85% 的混合水溶液 $3400dm^3$，该溶液的相对密度为 1.095。原料甲醇的相对密度为 0.7932，甲醇浓度为 99.5%。试计算 Ag 催化剂对甲醇氧化成甲醛反应的选择性为多少？

解 选择性 $=\dfrac{\text{转化成甲醛的甲醇量}}{\text{已转化的甲醇量}}$

原料中含甲醇量：$m_1=(2.5\times 10^3\times 0.7932\times 0.995)kg=1973kg$

已转化的甲醇量：$m_2=(m_1-3.4\times 10^3\times 1.095\times 0.0785)kg$

$$=1681kg$$

转化成甲醛的量：$m_3=(3.4\times 10^3\times 1.095\times 0.367)kg=1366kg$

按计量关系，甲醇与甲醛的转化比为：

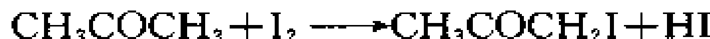
$$\frac{m_4}{M(\text{甲醇})} : \frac{m_3}{M(\text{甲醛})}=1:1$$

所以

$$\text{选择性}=\frac{m_4}{m_2}\times 100\%$$

$$=\frac{1366\times 32/30}{1681}\times 100\%=86.7\%$$

习题 24 丙酮和碘的反应为：



$$CH_3COCH_3+I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I+HI$$

此反应能被 H^+ 催化，其催化常数 $k_a=4.48\times 10^{-4}mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，试计算当 $[H^+]=0.05mol\cdot dm^{-3}$ 和 $[H^+]=0.10mol\cdot dm^{-3}$

时此反应的速率常数。

解 $k=k_0+k_a[H^+]+k_b[OH^-]$

在题给条件下：

$$k=k_a[H^+]$$

当$[H^+]=0.05mol\cdot dm^{-3}$时：

$$k=(4.48\times10^{-4}\times0.05)s^{-1}=2.24\times10^{-5}s^{-1}$$

当$[H^+]=0.10mol\cdot dm^{-3}$时：

$$k=(4.48\times10^{-4}\times0.1)s^{-1}=4.48\times10^{-5}s^{-1}$$

习题 25 葡萄糖的变旋异构反应是酸催化反应。试根据下列表观一级速率常数求算实验条件下的 k_0 及 k_a。

c(催化剂浓度)/mol · dm^{-3}	0.0048	0.0247	0.0325
$k/10^{-3}min^{-1}$	6.0	8.92	10.02

解 在酸性溶液中，$k=k_0+k_a[H^+]$

以 k 对$[H^+]$作图得一直线。

$$k_0=\text{截距}=5.3\times10^{-3}min^{-1}$$

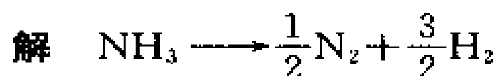
$$k_a=\text{斜率}=1.45dm^3\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$$

习题 26 氨在 Pt 上的分解速率可表示成下式：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{k(a-x)}{x}$$

a 和$(a-x)$表示 $t=0$ 和 t 时刻 NH_3 的浓度。试问：(1)x 和 H_2 的浓度关系如何？(2) 此反应的级数是多少？(3)求出其速率公式的积分形式；(4)求出此反应的半衰期公式；(5)如果 H_2 的起始浓度为 b，此反应速率公式的微分形式与积分形式为何种形式？

解 $NH_3 \longrightarrow \frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2$



$t=t$：$a-x$ $\quad \frac{x}{2} \quad \frac{3}{2}x$

(1) t 时刻：$[H_2]=\frac{3}{2}x$

(2) 其速率公式为：

$$\frac{dx}{dt}=k\frac{(a-x)}{x}=k\frac{[NH_3]}{(2/3)[H_2]}=\frac{3}{2}k[NH_3][H_2]^{-1}$$

反应对 NH_3 为一级，对 H_2 为负一级，总级数为 0。

(3) 速率公式可整理成如下形式：

$$\frac{x}{a-x}dx=kdt$$

即

$$\left(\frac{a}{a-x}-1\right)dx=kdt$$

积分

$$\int_0^x\left(\frac{a}{a-x}-1\right)dx=k\int_0^t dt$$

$$a\ln\frac{a}{a-x}-x=kt$$

(4) $t_{1/2}=a\left(\ln 2-\frac{1}{2}\right)\Big/k$

(5) 因 $t=0$ 时，$[H_2]=b$，所以 t 时刻 $[H_2]=b+\frac{3}{2}x$。

$$\frac{dx}{dt}=k\frac{[NH_3]}{(2/3)[H_2]}=\frac{k(a-x)}{\frac{2}{3}b+x}$$

即

$$\frac{\frac{2}{3}b+x}{a-x}dx=kdt$$

积分得：

$$\left(a+\frac{2}{3}b\right)\ln\frac{a}{a-x}-x=kt$$

习题 27 见例题 10-12。

习题 28 HI 气体在 Pt 上催化分解反应的速率方程，在高压下为 $r_1=k_1$（100℃时 $k_1=5.0\times10^4 Pa\cdot s^{-1}$），在低压下为 $r=$

$k_2 p(HI)$（100℃时 $k_2=50s^{-1}$）。假定表面反应速率与HI在Pt上的吸附量成正比，试计算在100℃时，$r=2.5\times10^4 Pa\cdot s^{-1}$的 $p(HI)$。

解 假定HI在Pt表面上的吸附遵守朗格缪尔等温式，b 和 p 分别为HI的吸附平衡常数和分压力，则HI分解的速率为：

$$r = k\theta = \frac{kbp}{1+bp} \quad ①$$

在高压下，$1+bp\approx bp$。

$$r = k = k_1 = 5.0\times10^4 Pa\cdot s^{-1} \quad ②$$

在低压下，$1+bp\approx1$。

$$r = kbp = k_1 bp = k_2 p$$

所以

$$b = \frac{k_2}{k_1} = \frac{50}{5.0\times10^4}Pa^{-1} = 1.0\times10^{-3}Pa^{-1} \quad ③$$

将 $r=2.5\times10^4 Pa\cdot s^{-1}$和 k、b 代入①式，得：

$$p = \frac{r}{(k_1-r)b} = 1.0\times10^3 Pa$$

习题 29 实验测得某酶催化反应的下列数据，试用作图法求算该反应的最大反应速率 r_m 和密查利斯常数 K_M 之值。

$[S]/10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$	10	2.0	1.0	0.5	0.33
$r/10^{-6}mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

解 酶催化反应速率公式为：

$$r = \frac{k_2[E_i][S]}{K_M+[S]} = \frac{r_m[S]}{K_M+[S]}$$

经重排，上式变为：

$$r = r_m - K_M\frac{r}{[S]}$$

以 r 对 $r/[S]$作图，所需数据如下：

$r/10^{-6}mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50
$(r/[S])/10^{-3}s^{-1}$	0.117	0.495	0.79	1.24	1.52

得一直线，相关系数为 0.9956。

$$K_M = -\text{斜率} = 4.80\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$r_m = \text{截距} = 1.21\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

习题 30 氨在红热的钨表面上分解得到下列数据：

p_i(氨的起始压力)/10^4Pa	3.53	1.73	0.77
$t_{1/2}$(反应的半衰期)/min	7.6	3.7	1.7

试求此反应的级数和速率常数，并引用合理假设解释所得结果。

解 设速率公式形式为 $r=kp^n$，p 为气相中 NH_3 的分压力，根据：

$$n = \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(p'_i/p_i)} + 1$$

代入表中各组数据，计算得 n 均为 0，故反应为零级。

$$k = p_i/2t_{1/2}$$

代入各组数据，得平均值：

$$k=2.3\times10^3\text{Pa}\cdot\text{min}^{-1}$$

假设 NH_3 在钨表面上的吸附符合朗格缪尔等温式，同时反应速率由表面反应控制，则速率公式形式为：

$$r = \frac{kbp}{1+bp}$$

当 NH_3 的分压力足够高时 $bp+1\approx bp$

$$r = k$$

为零级反应。

习题 31 气相中 $H_2+Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ 这一光化学反应，用 480nm 的光辐照系统时，量子效率为 1.0×10^6，试估计每吸收 1.0J 的光能将产生多少个 HCl？

解 量子效率 Φ 的计算公式为：

$$\Phi = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光的物质的量}}$$

因每摩尔光子的能量为 $Lh\nu$，故具有 1.0J 光能的物质的量为 1.0/

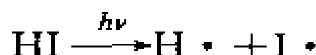
$Lh\nu=\lambda/Lhc$，而发生反应的物质的量与生成 HCl 的物质的量之比为 1∶2，故：

$$n(\mathrm{HCl})=2\Phi\lambda/Lhc=8.0\mathrm{mol}\cdot\mathrm{J}^{-1}$$

习题 32 用波长 $\lambda=253.7\mathrm{nm}$ 的紫外光照射 HI 气体时，因吸收 307J 光能而使 HI 分解了 $1.30\times10^{-3}\mathrm{mol}$。(1)试求该反应的量子效率；(2)根据 Φ 值，推测可能的反应机理。

解 (1) $\Phi=\dfrac{n(\text{发生反应})}{n(\text{吸收光})}=1.30\times10^{-3}\Big/\left(\dfrac{307\times\lambda}{Lhc}\right)=2.0$

(2) $\Phi=2$，说明每吸收一个光子，将引起两个 HI 分子分解。可能的机理为：



$$\mathrm{HI}\xrightarrow{h\nu}\mathrm{H}\cdot+\mathrm{I}\cdot$$



$$\mathrm{H}\cdot+\mathrm{HI}\longrightarrow \mathrm{H_2}+\mathrm{I}\cdot$$



$$\mathrm{I}\cdot+\mathrm{I}\cdot\longrightarrow \mathrm{I_2}$$

习题 33 某光导池内装有 $10.0\mathrm{cm^3}$ 浓度为 $0.0495\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm^{-3}}$ 的草酸溶液，其中加有作为光敏剂的硫酸双氧铀 UO_2SO_4。将波长 $\lambda=254.0\mathrm{nm}$ 的光通过此溶液，在吸收了 88.10J 光能之后，草酸浓度降为 $0.0383\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm^{-3}}$。试计算在给定的光作用下，草酸光敏化分解反应的量子效率。

解 $n_1(\text{吸收光})=88.10\times\lambda/Lhc=1.869\times10^{-4}\mathrm{mol}$

$$n_2(\text{发生反应})=(0.0495-0.0383)\times10.00\times10^{-3}$$
$$=1.12\times10^{-4}\mathrm{mol}$$

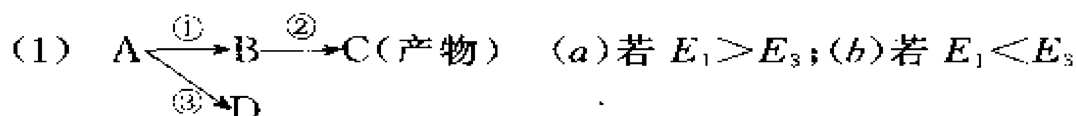
$$\Phi=\frac{n_2}{n_1}=0.60$$

习题 34 见例题 10-15。

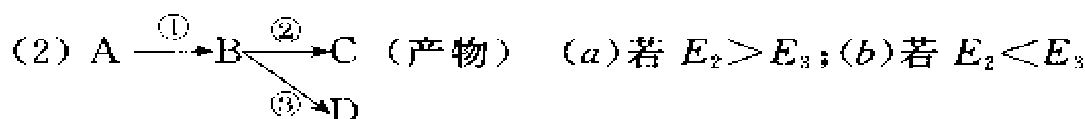
10.4 思考题解答

1. 试分析对于下列反应，原则是温度高有利还是温度低

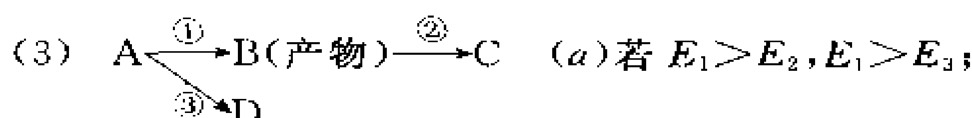
有利？



(1) $A \xrightarrow{①} B \xrightarrow{②} C$(产物)，$A \xrightarrow{③} D$　(a)若 $E_1 > E_3$；(b)若 $E_1 < E_3$



(2) $A \xrightarrow{①} B \xrightarrow{②} C$（产物），$B \xrightarrow{③} D$　(a)若 $E_2 > E_3$；(b)若 $E_2 < E_3$



(3) $A \xrightarrow{①} B$(产物)$\xrightarrow{②} C$，$A \xrightarrow{③} D$　(a)若 $E_1 > E_2, E_1 > E_3$；

(b)若 $E_2 > E_1 > E_3$；

(c)若 $E_1 < E_2, E_1 < E_3$；

(d)若 $E_2 < E_1 < E_3$。

解　如果只考虑动力学因素，则根据升高温度有利于活化能大的反应的原则，上述反应对生成产物有利的温度是：

(1) (a)高温；(b)低温；

(2) (a)高温；(b)低温；

(3) (a)高温；(b)适中；(c)低温；(d)适中。

2. 见例题 10-7。

3. 一个具有复合机理的反应，其正、逆向反应的速率控制步骤是否一定相同？

解　不一定。对复合反应，虽然正、逆向反应由相同的基元反应步骤组成，但各基元反应步骤正、逆向的活化能不同，因而速率常数也不同。

4. 若反应实际是由 A 一步生成 B，是否可能使 B 经中间产物 C 逆向回到 A？

解　不可能。根据微观可逆性原理，正反应是基元反应，逆反应也一定是基元反应。

5. 见例题 10-8。

6. 为什么催化剂不能使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应进行，而光化学反应却可以？

解 催化剂虽然可以改变反应途径，降低活化能，提高反应速率，但不能改变系统的吉布斯自由能，故不能改变反应的方向，即不能使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应进行。而光化学反应，当反应物分子吸收光能而活化，光能转化为化学能，使系统的吉布斯自由能升高。因此 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应在光照条件下可以进行。这与给系统作电功而使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应能够进行的道理是一样的。

7. 目前，工业上生产金属铝的主要方法是电解。由于此法耗电甚大，有人建议在 1200℃时以碳还原 Al_2O_3 以制取铝，并在寻找催化剂上下功夫。试判断该建议是否可取？

解 25℃时，反应 $\frac{3}{2}C(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow 2Al(s) + \frac{3}{2}CO_2(g)$：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \frac{3}{2}\Delta_f G_m^\ominus(CO_2) - \Delta_f G_m^\ominus(Al_2O_3)$$

$$= \left[\frac{3}{2}(-394) - (-1576)\right] kJ \cdot mol^{-1} = 985 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \frac{3}{2}\Delta_f H_m^\ominus(CO_2) - \Delta_f H_m^\ominus(Al_2O_3)$$

$$= \left[\frac{3}{2}(-394) - (-1670)\right] kJ \cdot mol^{-1} = 1079 kJ \cdot mol^{-1}$$

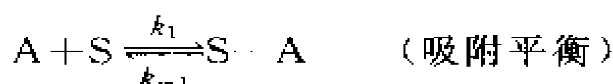
由于 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$，吸热，故升高温度对反应有利。设 $\Delta C_p = 0$，利用吉布斯-亥姆霍兹公式计算 1473K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$，得：

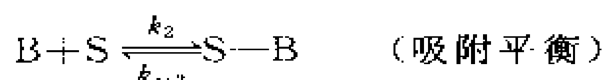
$$\Delta_r G_m^\ominus(1473K) = 614 kJ \cdot mol^{-1} \gg 0$$

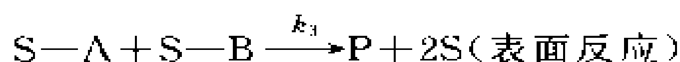
可见上述反应在 1200℃时仍不可能进行，故该建议不可取。

8. 丁二烯与氟在某催化剂上进行氟化反应，已知氟在该催化剂上的吸附服从朗格缪尔等温式，丁二烯的吸附服从傅劳因德利希等温式（$n=2$）。假定此氟化反应是氟和丁二烯在催化剂上的表面反应为速率控制步骤，试导出该反应的速率公式。

解 以 A 和 B 分别代表丁二烯和氟，S 代表催化剂，P 代表产物，则反应机理可表示为：







因 A 的吸附服从傅劳因德利希等温式($n=2$)，故吸附量：

$$\theta_A = k' p_A^{1/2}$$

其中 k' 为傅氏吸附常数。B 的吸附服从朗格缪尔等温式，故：

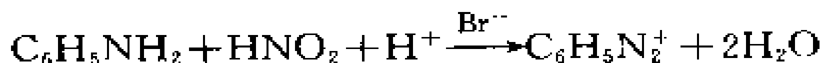
$$k_2(1-\theta_A-\theta_B)p_B = k_{-2}\theta_B$$

$$\theta_B = \frac{k_2(1-k' p_A^{1/2})p_B}{k_{-2}+k_2 p_B} = \frac{(1-k' p_A^{1/2})b_B p_B}{1+b_B p_B}$$

式中 $b_B=\frac{k_2}{k_{-2}}$ 为 F_2 的吸附平衡常数，速率公式为：

$$r = k_3\theta_A\theta_B = \frac{k_3 k'(1-k' p_A^{1/2})b_B p_A^{1/2} p_B}{1+b_B p_B} = \frac{k(1-k' p_A^{1/2}) p_A^{1/2} p_B}{1+b_B p_B}$$

9. 在水溶液中，以 Br^- 催化的苯胺与亚硝酸的反应为：



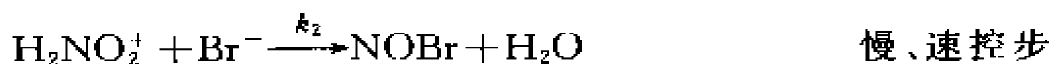
实验表明其速率方程为：

$$d[C_6H_5N_2^+]/dt = k[HNO_2][H^+][Br^-]$$

已知有中间物 $H_2NO_2^+$ 及 NOBr 存在。试拟定该反应可能的反应机理。

解 根据中间产物，可设想下列机理：







$$NOBr + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_5N_2^+ + H_2O + Br^- \quad 快$$

反应速率为速控步的速率：

$$r = k_2[H_2NO_2^+][Br^-]$$

利用平衡浓度法：$[H_2NO_2^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[H^+][HNO_2]$，则：

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[HNO_2][H^+][Br^-] = k[HNO_2][H^+][Br^-]$$

与实验结果一致。

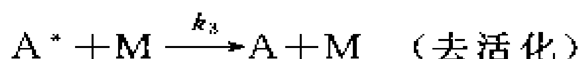
10. 对于偶氮化合物 A 的光解反应，最简单的可能机理为：



$$A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^* \qquad (活化)$$



$$A^* \xrightarrow{k_2} N_2 + 2R \qquad (分解)$$



$$A^* + M \xrightarrow{k_3} A + M \quad (去活化)$$

例如，A 可为$(CF_3)_2N_2$，R 为 $CF_3\cdot$，M 是传递能量的其他分子。设每吸收一个光量子就产生一个活化分子 A^*，试证明若上述机理合理，则生成 N_2 的量子效率 Φ 符合下式：

$$\frac{1}{\Phi} = 1 + \frac{k_3}{k_2}[M]$$

证 反应物吸收光子的速率为 $k_1 I_a$，I_a 为吸收光的强度。分解为产物的速率是 $k_2[A^*]$。由量子效率的定义：

$$\Phi = \frac{k_2[A^*]}{k_1 I_a}$$

利用稳定态处理：

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1 I_a - k_2[A^*] - k_3[A^*][M]$$

得

$$k_1 I_a = k_2[A^*] + k_3[A^*][M]$$

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{k_1 I_a}{k_2[A^*]} = 1 + \frac{k_3}{k_2}[M]$$